UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS AROMA DES RUMS

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard – Karls – Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

HARTMUT LIEBICH

aus Luzine

1968

9616

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS AROMA DES RUMS

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Hartmut Liebich

aus Luzine

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 1968
Dekan: Professor Dr. H. Blume
1. Berichterstatter: Professor Dr. E. Bayer
2. Berichterstatter: Professor Dr. Eu. Müller

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von Oktober 1965 bis Februar 1968 im Chemischen Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Ernst Bayer

danke ich herzlich für die Stellung des Themas, für die wertvollen Hinweise und freundliche Unterstützung, die mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zuteil wurde.

Herrn Professor Dr. Eugen Müller danke ich für die bereitwillige Überlassung von Institutseinrichtungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	
1.) Rumherstellung	1
2.) Vorausgegangene analytische Arbeiten und Problemstellung	2
II. Allgemeiner Teil	
1.) Methodik	4
2.) Verfahren	5
3.) Zusammenstellung der aufgeklärten Verbindungen	15
4.) Diskussion der nach Substanzklassen geordneten Verbindungen	24
4.1 Ester	25
4.2 Säuren	30
4.3 Alkohole	31
4.4 Phenole und Lactone	31
4.5 Carbonylverbindungen	34
4.6 Acetale	37
4.7 Basen	40
4.8 Äther, Thioäther	42
4.9 Kohlenwasserstoffe	44
5.) Synthetischer Rum	47
6.) Ausblick	48
III. Experimenteller Teil	50
IV. Zusammenfassung	54
V. Literaturverzeichnis	55

I. Einleitung

1.) Rumherstellung

Haupterzeugungsländer für Rum sind Jamaika, Kuba, Barbados, Puerto Rico, Britisch- und Niederländisch-Guayana, Brasilien, Mauritius und Martinique sowie in neuerer Zeit die Sowjetunion. Als Ausgangsstoffe kommen in Frage: Zuckerrohrsaft, Zuckerrohrsirup, Zuckerrohrmelasse, Schaumrückstände der Zuckergewinnung (Skimmings), sowie Schlempe (Dunder) aus früheren Destillationen (1). Nach Vergärung und zweimaliger Destillation erhält man ein Produkt mit ca. 80 % Alkohol ("Original-Rum"), das im Falle der Ausfuhr erst in den Importländern auf 50 % verdünnt ("Echter Rum") oder mit Alkohol und Wasser verschnitten wird ("Rumverschnitt"). Durch Zusatz von gebranntem Zucker (Zuckercouleur) zu Original-Rum entsteht die braune Farbe des Rums. Die Bedingungen bei der Vergärung, Destillation und Alterung variieren sehr stark. Über die Herstellung "schweren Rums", d.h. eines Rums von starkem Geruch und Geschmack, liegen ältere Veröffentlichungen von R. Arroyo vor (2, 3, 4). Wichtig sei eine sorgfältige Vorbehandlung des Ausgangsmaterials, die Wahl geeigneter Hefe- und Bakterienkulturen wie Schizosaccharomyces bzw. Clostridium saccharobutyricum, ferner während der Vergärung eine genaue Kontrolle der Temperatur, des pH-Werts (pH 5,5 - 5,6) sowie des Gehaltes an Zucker und Alkohol.

Für die Entstehung des Aromas ist interessant, daß einige Fraktionen der Zuckerrohrmelasse, getrennt durch chromatographische Adsorption an Tonerde, einen charakteristischen Rumgeruch besitzen sollen (5), so daß das Aroma schon vor der Gärung vorhanden sein müßte. Andererseits wird es durch natürliche oder künstliche Alterung bedeutend verbessert. Die natürliche Alterung erfolgt in Eichenholzfässern unter dem Einfluß von Luftsauerstoff, durch Auf-

nahme von Extraktstoffen aus dem Holz und unter Neubildung von Estern und anderen Aromastoffen.

Eine künstliche Alterung und Aromaverbesserung soll sich nach folgenden Methoden erreichen lassen:

a.) Unter Gegenstrom von Sauerstoff läßt man Rum über Teakholzspäne tropfen (6).

b.) Erwärmter Rum wird abwechslungsweise einem Unter- bzw. Überdruck ausgesetzt (7).

c.) Man behandelt Rum mit Hochfrequenzstrom und Ozon (8).

2.) Vorausgegangene analytische Arbeiten und Problemstellung

Es finden sich in der Literatur mehrere Angaben über Rumuntersuchungen. Die Ergebnisse sind jedoch noch nicht allzu umfangreich. Bis 1966 publizierten im wesentlichen folgende Autoren: E. Peynaud, M. Lafon, 1951 (9); A. Fouassin, 1959 (10); E. Sihto et al., 1962 (11); J. Baraud, A. Maurice, 1963 (12); A. J. Maurel, J. P. Lafrage, 1963 (13); A. Bober, L. W. Haddaway, 1963 (14); A. J. Maurel, 1964 (15); H. Suomalainen, 1965 (16); R. K. Stevens, G. E. Martin, 1965 (17) und E. Bayer, 1966 (18). Weitere im Arbeitskreis E. Bayer ausgeführte Untersuchungen wurden nicht veröffentlicht. Zusammenstellungen der bis dahin gefundenen Substanzen finden sich bei W. Trieselt (19), H. Liebich (20) und W. König (21). 1966 berichteten H. Maarse und M. C. ten Noever de Brauw (22) über die Analyse eines Jamaika-Rums, bei der sie unter Anwendung von kombinierter Gaschromatographie und Massenspektrometrie etwa 70 Komponenten identifizieren konnten.

Da den bisherigen Untersuchungen verschiedene Rumsorten zugrunde lagen, die sich in ihrer qualitativen und ganz besonders quantitativen Zusammensetzung sicherlich stark

unterschieden, und da in vielen Fällen die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander nicht ersichtlich sind, hat es wenig Sinn, eine Mischung dieser Verbindungen auf ihren Geruch hin zu prüfen. Das Problem der Aromabestimmung kann aber erst dann als im wesentlichen gelöst betrachtet werden, wenn eine synthetische Mischung der in ein und derselben Rumsorte gefundenen Komponenten in annähernd den richtigen Mengenverhältnissen einen typischen Rumgeruch aufweist. In der vorliegenden Arbeit sollte daher das Aroma von 80 %-igem Jamaika-Rum möglichst eingehend untersucht werden.

II. Allgemeiner Teil

1.) Methodik

Zu Beginn stellte sich die Frage nach der geeignetsten Methode für die Aromaanalyse. Da viele der geruchsintensiven Duftkomponenten in Konzentrationen weit unter 1 ppm vorkommen, und da sich die Mengenverhältnisse verschiedener Aromastoffe im Extremfall um mindestens 4 bis 5 Zehnerpotenzen unterscheiden, läßt sich eine Anreicherung nicht umgehen. Die große Gefahr bei der Aufarbeitung liegt darin, daß Veränderungen der Geruchsstoffe, wie z.B. Isomerisierungen, Kondensationen und Umlagerungen, auftreten können. Eine sensorische und gaschromatographische Kontrolle bei der Anreicherung ist daher unbedingt erforderlich.

Eine Methode, die Veränderungen des Aromas weitgehend ausschließt, die die Geruchsstoffe angenähert in der Zusammensetzung analysiert, wie sie physiologisch wahrgenommen werden, und die zudem wenig zeitraubend ist, stellt die sog. "Gasraumanalyse" (Head-Space-Analyses) dar (siehe 20). Sie erlaubt aber nur die Untersuchung der Hauptkomponenten und der niedrig siedenden Anteile. Die Methode wurde in abgewandelter Form zur Ergänzung der Anreicherungsverfahren in dieser Arbeit ebenfalls angewandt.

Wie bei allen Vielstoffgemischen bot sich auch bei der Rumuntersuchung die Gaschromatographie sowohl in ihrer präparativen als auch ihrer analytischen Form an. Als weitere Identifizierungsmöglichkeiten dienten die IR-Spektroskopie, sowie besonders die Massenspektrometrie. Einen großen Aufschwung nahmen die Rumuntersuchungen durch die kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie.

2.) Verfahren

Die Frage, ob das typische Rumaroma durch eine kleine Zahl oder durch sehr viele Komponenten hervorgerufen wird, ließ sich nach den vorausgegangenen Untersuchungen (20, 21) zugunsten der letzteren Version entscheiden. Es kommen wohl einige sehr geruchsintensive Substanzen vor, die das Aroma entscheidend beeinflussen, doch erhält man durch sie allein kein Rumaroma, auch nicht in der Verdünnung, vielmehr ist dazu wahrscheinlich fast die ganze Mischung notwendig. Ein Hinweis darauf, daß es wohl keine Einzelsubstanzen sein können, die für den Duft verantwortlich sind, ergibt sich bereits aus folgendem Versuch: läßt man eine Probe Rum auf einer großen Oberfläche verdampfen, so ändert sich der Geruch fortwährend, je nachdem, welche Substanzen sich gerade verflüchtigen. In keinem Augenblick kann man von dem wirkliche typischen Aroma sprechen.

Im folgenden soll eine Zusammenstellung der Wege gegeben werden, nach denen die Untersuchung des Aromas vorgenommen wurde. Die Reihenfolge wäre für kommende Aromauntersuchungen zu empfehlen. In der vorliegenden Arbeit konnte sie jedoch nicht eingehalten werden, da die Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie zu Beginn nicht zur Verfügung stand.

Weg A

In Anlehnung an die Head - Space - Analyse wurde der Dampf über 80 %-igem Jamaika-Rum, der auf Zimmertemperatur gehalten wurde, nicht als solcher, sondern in kondensierter Form untersucht. Das Kondensat ließ sich gewinnen, indem man einen 2 l-Kolben, der zu zwei Drittel mit Rum gefüllt war, über eine einfache Glasrohrbrücke mit einem Kölbchen

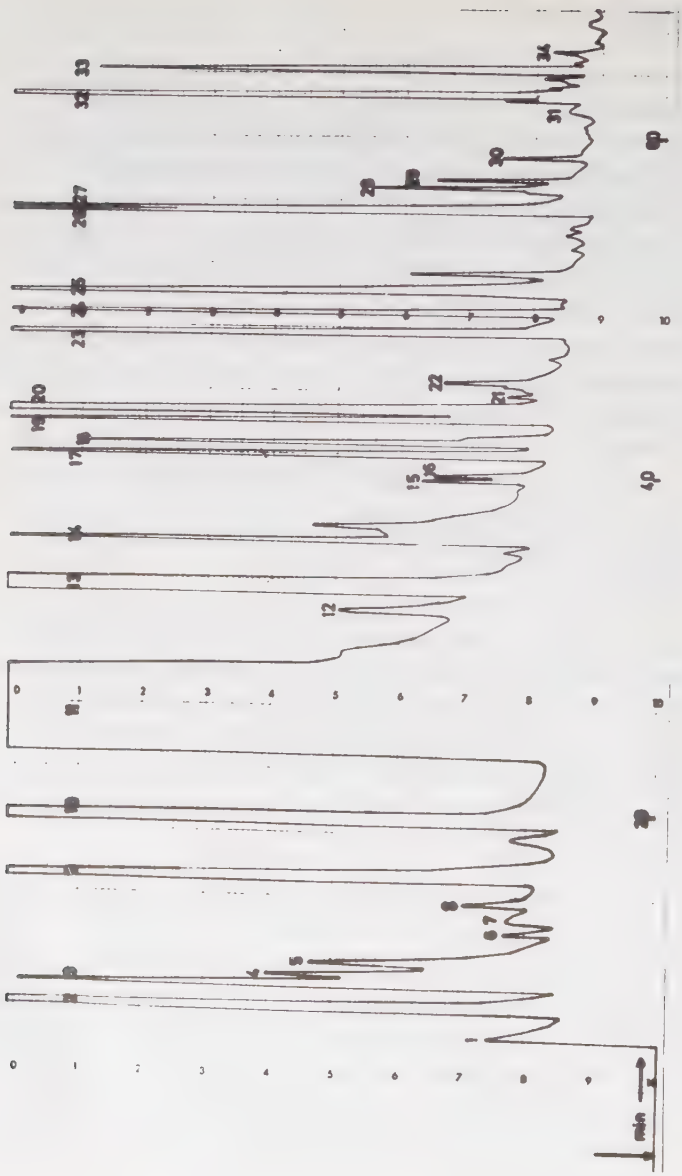


Abb. 1 erster Teil

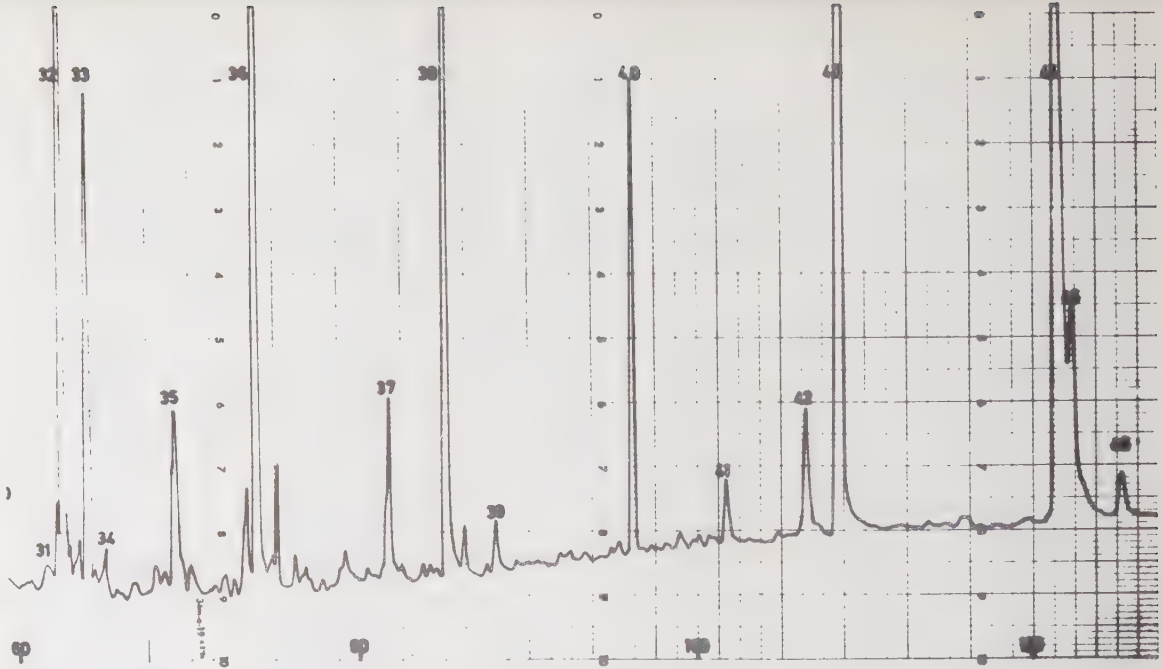


Abb. 1 zweiter Teil, Chromatogramm des Rum-Extraktes, aufgenommen am LKB - Gerät. Säule: 150 m SF 96-Kapillarsäule (0,8 mm ∅). 20 Minuten isotherm bei Zimmertemperatur, dann temperaturprogrammiert mit 2,5° C/min. 22 ml He/min. Einspritzmenge: 3 µl. Das zu Beginn erscheinende Lösungsmittel ist ausgeblendet.

verband, das durch eine CO_2/Aceton-Mischung auf ca. -70° C gekühlt war. Durch dieses Temperaturgefälle erreichte man praktisch eine langsame, schonende und verlustlose Destillation. Nach dieser Methode sollten im wesentlichen die am leichtesten flüchtigen Anteile erfaßt werden. Da das Kondensat erwartungsgemäß sehr viel Äthanol enthielt, konnte eine gaschromatographische Untersuchung nur an einer stark polaren Phase, an der das Äthanol sehr spät erscheint, zum Erfolg führen. Als vorteilhaft erwies sich Äthylenglykol-bis(cyanäthyl-äther).

Weg B

In mehreren Kutscher-Steudel-Apparaturen wurde Rum mit Pentan extrahiert und das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Der so gewonnene Extrakt machte etwa 0,25 % des Original-Rums aus. Er enthielt eine Vielzahl an Komponenten in sehr unterschiedlichen Mengen. Durch Untersuchung dieses Gesamtaromaextraktes am LKB-Gerät unter Verwendung einer SF96-Kapillarsäule (siehe experimenteller Teil) ließ sich bereits eine große Zahl von Substanzen aufklären (siehe Abb. 1). Neben dem selbst hergestellten Extrakt standen noch etwa 15 ml Rumextrakt der Firma "Naarden" zur Verfügung, der mit einem Gemisch von Äther und Pentan (1 : 2) als Extraktionsmittel erhalten worden war. Abgesehen von Konzentrationsunterschieden war dieser dem selbst hergestellten Extrakt sehr ähnlich.

Trotz der guten Erfolge bei der Untersuchung des Gesamtextraktes ließ sich eine Anreicherung einzelner Substanzklassen und eine große Zahl zum Teil sehr langwieriger präparativer Trennungen des Gesamtextrakts nicht umgehen. Während bei der direkten Untersuchung keine Möglichkeit für Geruchsanalysen bestand, spielten solche bei den folgenden Einzeluntersuchungen eine sehr große Rolle.

Weg C

Die Säuren wurden mit 6 %-iger $NaHCO_3$-Lösung vom Gesamtextrakt abgetrennt. Aufklären ließen sie sich als Methylester, die aus den freien Säuren durch Umsetzung mit Diazomethan dargestellt wurden (vgl. Abb. 2).

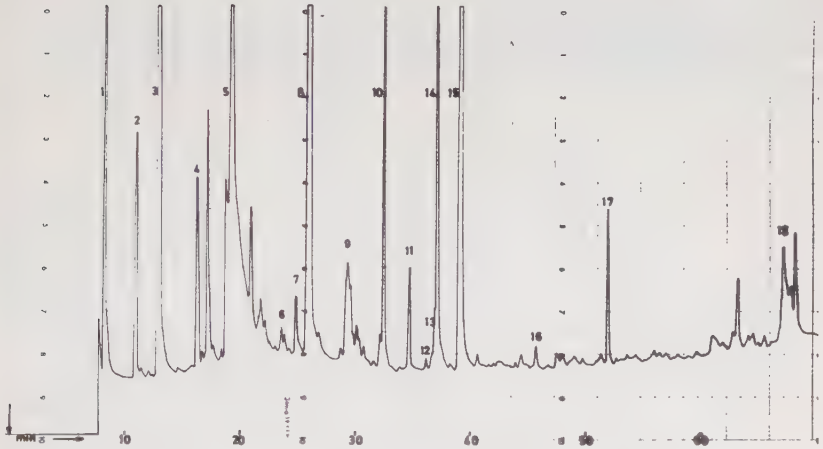


Abb. 2: Chromatogramm der Säuremethylester in Äther. Säule: 150 m SF96. Zimmertemperatur - 200° C. 2,5° C/min. 22 ml He/min. Einspritzmenge: 5 µl. Das zu Beginn erscheinende Lösungsmittel ist ausgeblendet.

Weg D

Nach Entfernung der Säuren erfolgte eine Isolierung der Phenole und Lactone mit Hilfe von 6 %-iger NaOH-Lösung.

Weg E

Wiederum aus dem Gesamtextrakt ließen sich die Carbonylverbindungen mit 40 %-iger $NaHSO_3$ gewinnen. Allerdings waren die hiermit erzielten Ergebnisse nicht ganz zufriedenstellend, da die Abtrennung nicht quantitativ verlief, und wahrscheinlich nicht alle Carbonyle erfaßt werden konnten.

Weg F

Eine sehr interessante Substanzgruppe, nämlich organische Basen, konnten mit 10 %-iger HCl isoliert werden (vgl. Abb. 3).

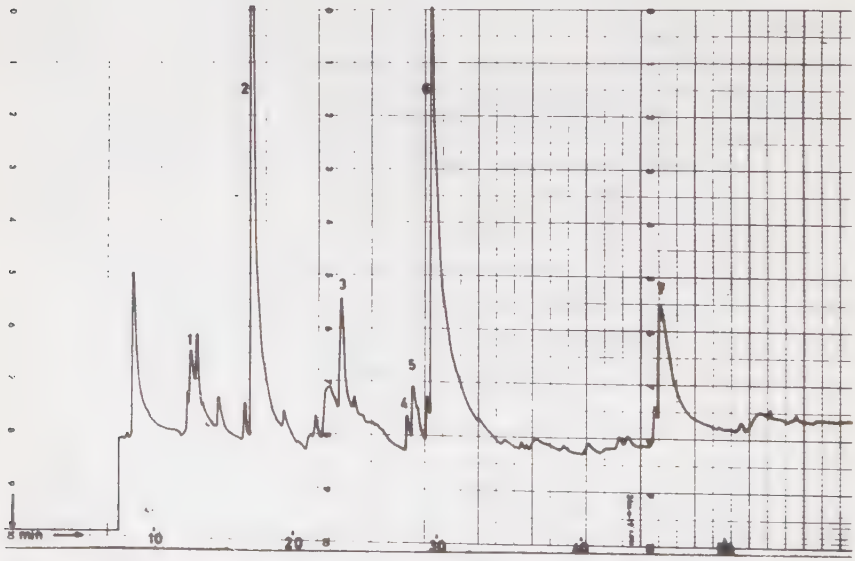


Abb. 3: Chromatogramm der Basen in Äther. Säule: 150 m SF96. 50° C - 200° C. 3° C/min. 25 ml He/min. Einspritzmenge: 6 µl. Das zu Beginn erscheinende Lösungsmittel ist ausgeblendet.

Weg G

Während sich die obigen Verbindungsklassen durch chemische Reaktionen aufarbeiten ließen, bot sich für die Anreicherung der Neutralbestandteile, die im Aroma zahlen- und mengenmäßig überwiegen, die präparative gaschromatographische Trennung an. Der Gesamtextrakt wurde in 7 Fraktionen unterteilt (vgl. Abb. 4), deren Untersuchung im frühen Stadium der Arbeit gaschromatographisch, später in Kombination mit dem Massenspektrometer erfolgte. Während die niedrigen Fraktionen jeweils ca. 5 - 20 Komponenten enthielten, lag ihre Zahl in der höchsten Fraktion um vieles höher.

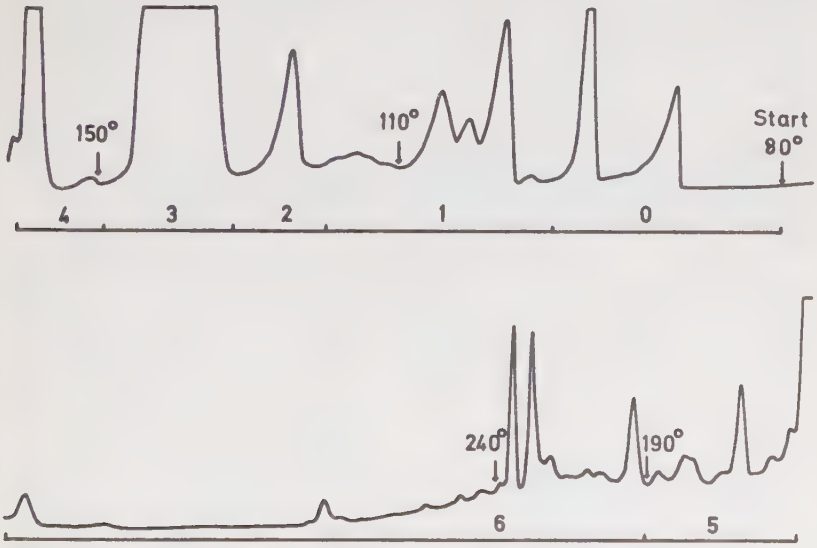


Abb. 4: Präparative Trennung des mit Pentan gewonnenen Rum-Extraktes mit Fraktionseinteilung. Säule: 14 m, 15 mm Ø, 20 % Apiezon M auf Kieselgur (0,3 - 0,35 mm). Säulentemperatur 80° C - 240° C (Temperaturerhöhungen markiert), 500 ml H_2/min. Einspritzmenge: 1,2 ml.

Weg H

Obwohl sich aus den Grobfraktionen weitere Resultate gewinnen ließen, wurde jede von ihnen einer Feintrennung unterworfen. Das Ergebnis waren teils relativ reine Substanzen, teils wiederum Gemische. Lagen reine Verbindungen vor, so konnte die IR-Spektroskopie als weitere Identifizierungsmöglichkeit herangezogen werden. Im Fall der Gemische hatte man aber durch die mehrmaligen Trennungen bereits eine solche Anreicherung von Substanzen in geringen Konzentrationen erhalten, daß es gelang, auch Spurenkomponenten aufzuklären. Ein Beispiel für eine Feintrennung gibt Abb. 5.

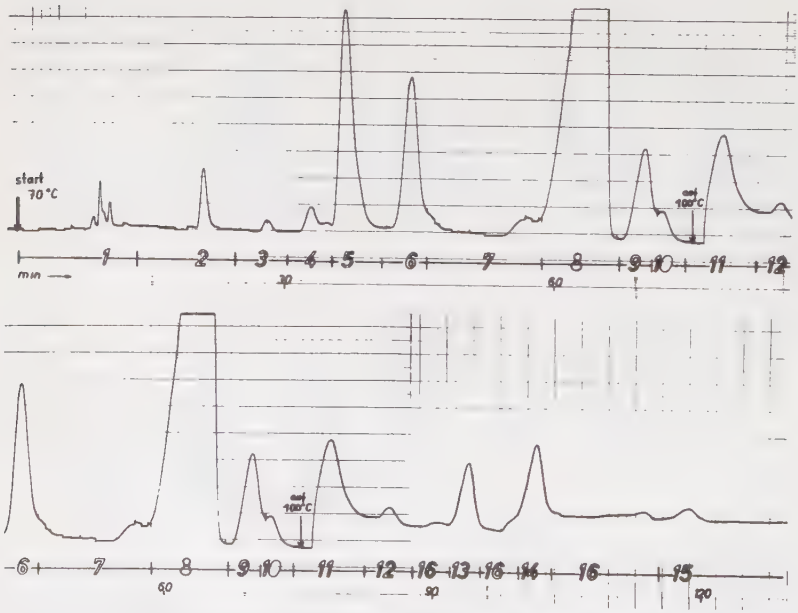


Abb. 5: Präparative Feintrennung von Fraktion 2 des Rumextraktes mit Fraktionseinteilung. Säule: 8 m, 8 mm Ø, 20 % Äthylenglykol-bis(cyanäthyläther) auf Kieselgur (0,2 - 0,3 mm). Säulentemperatur 70° C - 100° C. 130 ml He/min. Einspritzmenge: 100 µl.

Weg I

An die Extraktion mit Pentan schloß sich eine solche mit einem Gemisch aus Äther und Pentan im Verhältnis 2 : 1. Bei Verwendung dieses Mischungsverhältnisses gelangt sehr viel Äthanol in den Extrakt. Es muß anschließend mit Wasser ausgewaschen werden. Auch der Äther/Pentan-Extrakt wurde präparativ getrennt (Abb. 6). Während die ersten Fraktionen keine Substanzen lieferten, die nicht schon im Pentan-Extrakt gefunden worden waren, ergab die letzte, im Chromatogramm mit O' bezeichnete Fraktion eine Fülle von Acetalen (vgl. Abb. 7).

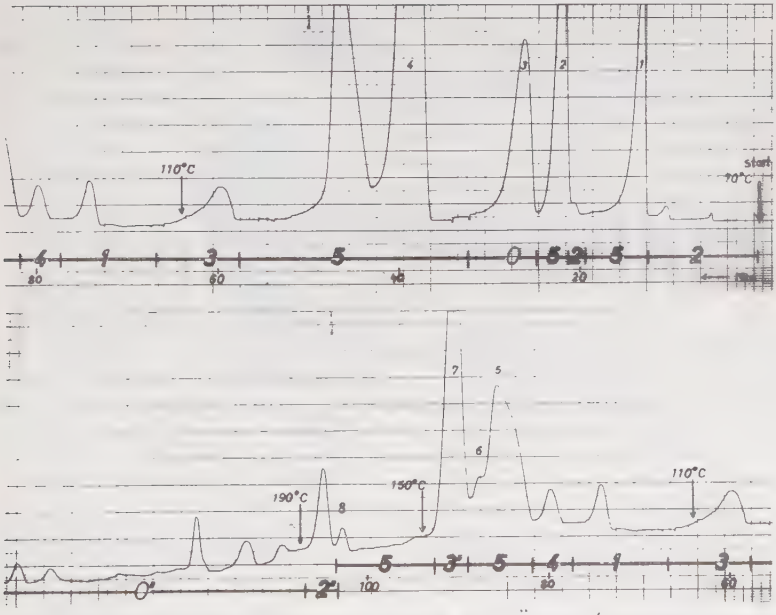


Abb. 6: Präparative Trennung des mit Äther/Pentan gewonnenen Rum-Extraktes mit Fraktionseinteilung. Säule: 14 m, 15 mm Ø, 20 % Apiezon M auf Kieselgur (0,3 - 0,35 mm). Säulentemperatur: 70° C - 190° C (Temperaturerhöhungen markiert). 500 ml H_2/min. Einspritzmenge: 1,1 ml.

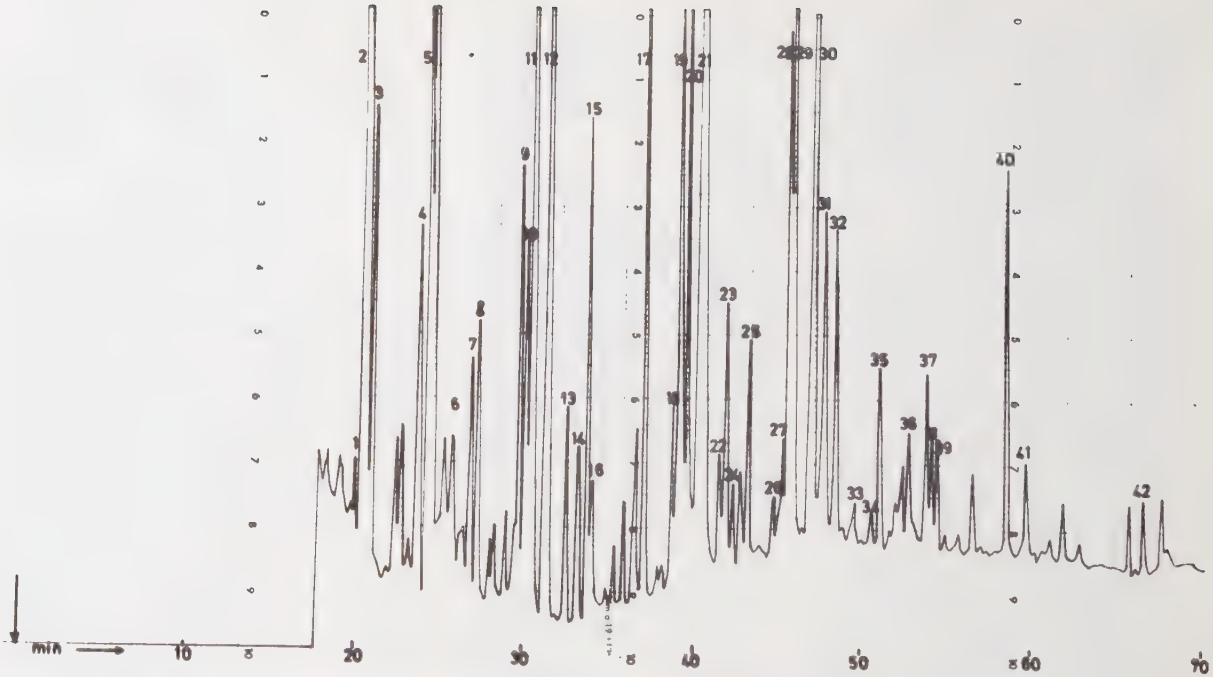


Abb. 7 Fraktion O' des Äther/Pentan-Extraktes, aufgenommen am LKB - Gerät.
Säule: 150 m SF 96 - Kapillarsäule. Zimmertemperatur - 180° C/min. 25 ml He/min.
Einspritzmenge 1 ul. Die zu Beginn erscheinenden Substanzen sind ausgeblendet.

3.) Zusammenstellung der aufgeklärten Verbindungen.

Im ganzen konnten etwa 200 Verbindungen identifiziert werden. Die folgende Übersicht enthält gleichzeitig Angaben über eine Methode, nach der die Substanzen gefunden wurden (die Zahlen geben die Peaknummern im zugehörigen Chromatogramm an), und eine Abschätzung der Konzentrationen. Diese Abschätzung kann nur eine sehr rohe sein. Sie wurde gewonnen aus den aufgefangenen Mengen und den Größenverhältnissen der Peaks in mehreren Chromatogrammen. Da die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen jedoch außerordentlich unterschiedlich sind, vermitteln die Angaben dennoch ein recht brauchbares Bild der relativen Mengenverhältnisse.

ESTER		ppm
Ameisensäure-äthylester	A	10
-isoamylester	H	2
Essigsäure-äthylester	A, B 2	200
-propylester	A	0,5
-butylester	G	0,01
-isobutylester	G	1,5
-isoamylester	B 18	10
-hexylester	G	1
-ß-phenyläthylester	B 34	1
Propionsäure-äthylester	A, B 9	50
-propylester	B	0,2
-isobutylester	G, H	0,5
-isoamylester	G	0,1
Acrylsäure-äthylester	B 8	1
Buttersäure-äthylester	A, B 13	220
-propylester	H	0,03
-isoamylester	G	1,5

		ppm
Isobuttersäure-äthylester	H	8
Valeriansäure-äthylester	B 20	40
-isoamylester	G	0,5
Isovaleriansäure-äthylester	B 16	2,5
2-Methylbuttersäure-äthylester	B 15	2,5
Capronsäure-äthylester	B 25	40
-isoamylester	G	1
Önanthsäure-äthylester	B 28	2,5
ein Heptensäure-äthylester	B 30	1,2
Caprylsäure-methylester	G	0,1
-äthylester	B 32	15
-isoamylester	G	1
-ß-phenyläthylester	G	0,1
Pelargonsäure-äthylester	G	0,3
Caprinsäure-methylester	G	0,2
-äthylester	B 36	25
-isobutylester	H	0,15
-isoamylester	B 39	1
-ß-phenyläthylester	G	0,2
Undecansäure-äthylester	H	0,13
Laurinsäure-methylester	G	0,1
-äthylester	B 38	15
-isoamylester	G	1
ein Dodecensäure-äthylester	H	0,13
ein Dodecensäure-äthylester	H	0,15
Myristinsäure-äthylester	B 40	5
-isoamylester	G	0,2
Pentadecansäure-äthylester	B 41	0,8
Palmitinsäure-methylester	G	0,3
-äthylester	B 43	50
-propylester	H	0,05
-isoamylester	G	1
Zoomarinsäure-äthylester	B 42	1,5

		ppm
Heptadecansäure-äthylester	H	0,05
Stearinsäure-äthylester	B 46	0,5
Ölsäure-äthylester	B 45	8
Linolsäure-äthylester	B 44	50
Milchsäure-äthylester	H	10
Bernsteinsäure-monoäthylester	C 14	2
-diäthylester	B 31	0,8
Zitronensäure-monoäthylester	C 18	1
Benzoesäure-äthylester	B 31	0,5
Salicylsäure-methylester	D	0,05
Vanillinsäure-äthylester	D	0,1
ß-Phenylpropionsäure-äthylester	G	0,5
Furan-2-carbonsäure-äthylester	G	0,1

SÄUREN

		ppm
Essigsäure	G	7,5
Propionsäure	C 1	0,5
Buttersäure	C 3	2,5
Isobuttersäure	C 2	0,3
Valeriansäure	C 5	2,5
Isovaleriansäure	C 4	0,25
2-Methylbuttersäure	C 4	0,2
Capronsäure	C 8	5
Isocapronsäure	C 6	0,03
Önanthsäure	C 10	0,8
Heptensäure	C 11	0,15
Caprylsäure	C 15	2,5
Isocaprylsäure	C 12	0,01
Pelargonsäure	C 16	0,02
Caprinsäure	C 17	0,2

		ppm
ß-Äthoxypropionsäure	C 7	0,05
Benzoesäure	C 13	0,13
Furan-3-carbonsäure	C 9	0,1
Furan-2-carbonsäure	C 9	0,13

ALKOHOLE

		ppm
Methanol	A	0,08
Propanol	A, B 1	7,5
n-Butanol	B 7	10
Isobutanol	B 3	100
Butanol-2	G, H	6
n-Amylalkohol	H	2,5
Pentanol-2	H	0,5
Pentanol-3	H	0,13
3-Methylbutanol-(2)	H	0,2
Isoamylalkohol = 3-Methylbutanol-(1)	B 11	860
2-Methylbutanol-(1)	B 11	210
Hexanol-1	H	2,5
Hexanol-2	H	0,02
ß-Phenyläthanol	G	0,5
Menthol	G	0,5

PHENOLE

		ppm
Phenol	D	0,08
4-Äthylphenol	D	0,25
Guajakol	D	0,25

		ppm
4-Methylguajakol	D	0,05
4-Äthylguajakol	D	0,02
Eugenol	D	0,08
Isoeugenol	D	0,08

LACTONE

		ppm
δ-Octalacton	D	0,01
γ-Nonalacton	D	0,025
γ-Decalacton	D	0,025
δ-Decalacton	D	0,025
γ-Dodecalacton	D	0,025
δ-Dodecalacton	D	0,025

CARBONYLVERBINDUNGEN

		ppm
Acetaldehyd	A	0,5
Propionaldehyd	A	0,01
Isobutyraldehyd	A	0,25
Isovaleraldehyd	B 4	1,2
2-Methylbutyraldehyd	B 5	1,5
Furfural	B 14, E	25
5-Methylfurfural	G, E	1,2
Benzaldehyd	G, E	2
Vanillin	D	0,25
Aceton	A	0,25
Butanon-2	G	0,03
Diacetyl	G	0,03
Pentanon-2	E	1,2
Penten-3-on-2	G, H	7,5

		ppm
4-Äthoxybutanon-2	H	5
4-Äthoxypentanon-2	B 19	7,5
Acetylfuran	G, E	1,2
o-Hydroxyacetophenon	D	0,01
2-Methyltetrahydrofuranon-3	H, B 12	5

ACETALE

		ppm
Formaldehyd-diäthylacetal	B 6	0,8
Acetaldehyd-methyl-äthyl-acetal	H	0,3
-diäthyl-acetal	A, B 10	320
-äthyl-propyl-acetal	I 3	1,2
-äthyl-butyl-acetal	G	0,5
-äthyl-isobutyl-acetal	G	1,5
-äthyl-amyl-acetal	G	0,5
-äthyl-isoamyl-acetal	B 24, I 12	10
-äthyl-(2-methylbutyl-1)-acetal	H	2,5
-dipropyl-acetal	I 7	0,25
-propyl-isoamyl-acetal	I 17	2,5
-butyl-isoamyl-acetal	I 25	0,5
-di-isobutyl-acetal	I 15	1,5
-isobutyl-isoamyl-acetal	I 21	5
-amyl-isoamyl-acetal	I 33	0,08
-di-isoamyl-acetal	G, I 30	7,5
-(3-methylbutyl-1)-(2-methylbutyl-1)-acetal	G	2,3
Propionaldehyd-diäthyl-acetal	G, H	1,2
-äthyl-isobutyl-acetal	I 10	0,25
-äthyl-isoamyl-acetal	G	0,5
-propyl-isoamyl-acetal	I 24	0,12
-di-isobutyl-acetal	I 19	1,3
Butyraldehyd-diäthyl-acetal	B 21	0,12

		ppm
Isobutyraldehyd-diäthyl-acetal	B 17	6
-äthyl-propyl-acetal	I 9	1
-äthyl-isobutyl-acetal	I 14	0,12
-äthyl-isoamyl-acetal	I 20	5
-propyl-isobutyl-acetal	I 18	0,12
-propyl-isoamyl-acetal	I 27	0,12
-di-isobutyl-acetal	I 23	0,5
-isobutyl-isoamyl-acetal	I 32	0,8
-di-isoamyl-acetal	I 39	0,12
Valeraldehyd-äthyl-isobutyl-acetal	I 23	0,25
-di-isobutyl-acetal	I 34	0,05
Isovaleraldehyd-diäthyl-acetal	G, B 23	13
-äthyl-isobutyl-acetal	I 19	5
-äthyl-isoamyl-acetal	I 28	4
-di-propyl-acetal	I 22	0,12
-propyl-isobutyl-acetal	I 26	0,08
-propyl-isoamyl-acetal	I 35	0,25
-di-isobutyl-acetal	I 31	0,8
-isobutyl-isoamyl-acetal	I 37	0,25
-di-isoamyl-acetal	I 41	0,12
2-Methylbutyraldehyd-diäthyl-acetal	H	2,5
Methylglyoxal-diäthyl-acetal	B 22	1,5
3-Äthoxypropionaldehyd-diäthyl-acetal	B 27	5
3-Äthoxybutyraldehyd-diäthyl-acetal	B 29	2
Furfural-diäthyl-acetal	B 26	5
-äthyl-isoamyl-acetal	B	0,12
-di-isoamyl-acetal	B 37	2

PYRAZINDERIVATE

		ppm
2-Methyl-pyrazin	F 1	0,5
2.6-Dimethyl-pyrazin	F 2	1,5
2.5-Dimethyl-pyrazin	F 2	0,8

		ppm
2-Methyl-6-äthyl-pyrazin	F 3	0,1
2-Methyl-3-äthyl-pyrazin	F 3	0,25
2-Äthyl-3.5-dimethyl-pyrazin	F 4	0,1
3-Äthyl-2.5-dimethyl-pyrazin	F 5	0,2

ÄTHER, THIOÄTHER

		ppm
Diäthyläther	A	0,05
Furfuryl-äthyl-äther	G	1,2
5-Methylfurfuryl-äthyl-äther	G	1,5
5-Methylfurfuryl-isoamyl-äther	I 36	0,5
2-Methylfuran	A	0,05
Dimethylsulfid	A	0,12
Methyl-äthyl-sulfid	G	0,12

KOHLENWASSERSTOFFE

		ppm
ein 3.8.8-Trimethyltetrahydronaphthalin	B 33	5
ein 3.8.8-Trimethyltetrahydronaphthalin	B 35	1,2
ein 3.8.8-Trimethyldihydronaphthalin = Dehydrojonen	G	0,25

Neben den Estern und Acetalen mit Isoamylalkohol als Alkoholkomponente kommen sicher in allen Fällen auch diejenigen mit optisch aktivem Amylalkohol vor. Ebenso dürften neben den Acetalen des Isovaleraldehyds die des 2-Methyl-

butyraldehyds auftreten. In den meisten Fällen erhält man jedoch keine gaschromatographische Trennung. Die Tabelle enthält daher nur die wenigen Beispiele, bei denen eine solche Trennung erreicht werden konnte.

Verschiedene Hinweise existieren für das Vorliegen folgender Verbindungen:

	ppm
Ameisensäureisobutylester	0,025
Essigsäuremethylester	0,025
Essigsäure-sek.butylester	0,1
Buttersäureisobutylester	0,1
Hexanon-2	0,025
Hexanon-3	0,005
Mesityloxyd	0,025
ein Methylbutenol	0,1
ein Hydroxytolylaldehyd	0,01
ein Decadiensäureäthylester	0,03
α-Jonon	0,3
ein ungesättigtes Decalacton	0,2
ein δ-Nonalacton mit verzweigter Seitenkette	0,2
ein weiteres Methyltetrahydrofuranon	0,5

Schließlich sei an dieser Stelle eine Reihe weiterer Verbindungen angeführt, über deren Herkunft noch keine endgültige Klarheit erzielt werden konnte.

Gruppe 1:	n-Pentan	A	0,05
	2-Methylpentan	A	0,01
	n-Hexan	A	0,05
	n-Heptan	A	0,05
	2-Methylhexan	A	0,025
	2.3-Dimethylpentan	A	0,025
	Methylcyclohexan	A	0,003

				ppm
Gruppe 2:	Octadecan	$C_{18}H_{38}$	H	0,1
	Eikosan	$C_{20}H_{42}$	H	0,1
	Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	H	0,1
	Dokosan	$C_{22}H_{46}$	H	0,1
	Benzol		G	0,12
	Naphthalin		B	0,1
	Methylnaphthalin		B	0,1
	Anthracen		B	0,13
Gruppe 3:	o-Chlorphenol		D	0,05
	2.6-Dichlorphenol		D	0,025

Die Kohlenwasserstoffe der Gruppe 1 stammen mit Sicherheit nicht aus dem Extraktionsmittel, da sie im Kondensat nach Weg A auftauchten. Leider war der untersuchte Rum in Polyäthylenbehältern verschickt worden, so daß als Quelle für diese Substanzen der Kunststoff diskutiert werden muß. Um so erstaunlicher ist es, daß der synthetische Rum, auf den später eingegangen werden soll, durch Zugabe dieser Kohlenwasserstoffe ein milderes, abgerundeteres Aroma erhält.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß verschiedentlich, besonders in der phenolischen Fraktion, 2.6-ditert.butyl-p-kresol auftaucht. Die Substanz wird als Antioxydationsmittel verwendet.

4.) Diskussion der nach Substanzklassen geordneten Verbindungen

Von fast allen der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen konnten Vergleichssubstanzen beschafft bzw. synthetisiert werden. Die Identifizierungen stützen sich auf Retentionsdaten, oft an verschiedenen Säulen, auf chemische Reaktionen,

in einigen Fällen auf die IR-Spektren und ganz besonders auf die Massenspektren. Von den vielen hundert Chromatogrammen und Spektren kann in dieser Arbeit nur eine sehr kleine Auswahl gebracht werden.

4.1 Ester

Ester sind als Aromastoffe in Früchten und Getränken weit verbreitet. Ihre Konzentrationen liegen meist relativ hoch. Im Rum herrschen die Äthylester vor. Abgesehen vom Tridecansäureäthylester, der zwar noch nicht gefunden wurde, dessen Anwesenheit aber mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls angenommen werden kann, ließ sich die lückenlose Reihe der geradkettigen, gesättigten C_1- bis C_{18}-Carbonsäureäthylester identifizieren. Hinzu kommen einige verzweigte und ungesättigte Ester.

Massenspektrometrisch lassen sich Ester sehr gut erkennen. Charakteristisch für gesättigte höhere Äthylester ist das Auftreten der Massen 88 und 101 sowie der Bruchstücke M-43 und M-45. In fast allen Fällen ist auch der Molekularpeak gut zu erkennen. Ein Beispiel gibt Abb. 8.

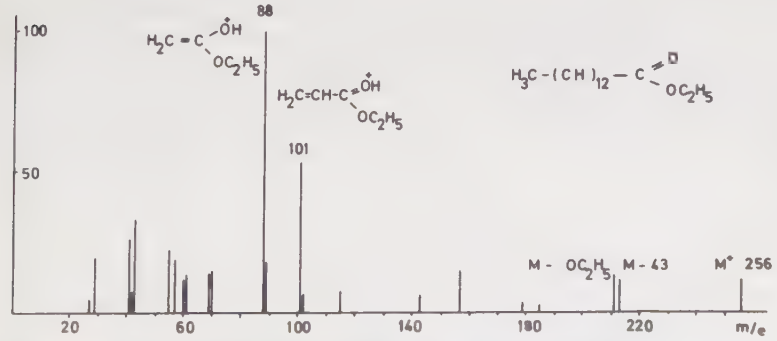


Abb. 8: Massenspektrum des im Rum gefundenen Myristinsäureäthylesters.

Auch die Ester mit anderen Alkoholkomponenten lassen sich relativ leicht aufklären. So entsteht beispielsweise bei allen höheren Methylestern durch McLafferty-Umlagerung der dem Peak 88 entsprechende Peak der Masse 74. Isoamylester sind an den Massen 70 und 55 zu erkennen, die von der Alkoholkomponente herrühren.

Ungesättigte aliphatische Ester konnten bisher nur wenige gefunden werden. Einer davon, nämlich Acrylsäureäthylester, gehört aber zu den Verbindungen, die einen besonders starken Einfluß auf das Rumaroma haben. Er konnte sowohl in dem selbst hergestellten als auch in dem von der Firma "Naarden" gelieferten Extrakt massenspektrometrisch, gaschromatographisch und geruchsanalytisch nachgewiesen werden. Außerdem ergab die Feintrennung eine Ausbeute dieses Esters von ca. 1 bis 2 µl. Das Massenspektrum ist in Abb. 9 wiedergegeben.

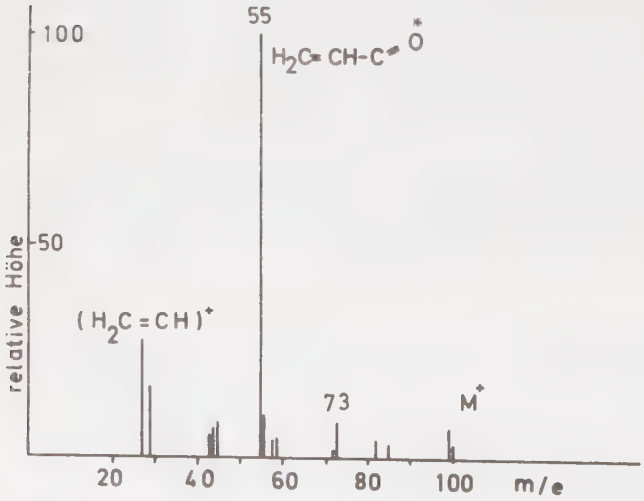


Abb. 9: Massenspektrum des im Rum gefundenen Acrylsäureäthylesters.

Bedeutend schwieriger ist die Aufklärung von längerkettigen ungesättigten Estern. Zwar läßt sich meist gut erkennen, daß es sich um ungesättigte Ester handelt, doch ist die Bestimmung der Lage der Doppelbindungen aus dem Spektrum schwierig, wenn nicht gar unmöglich, da diese bei der massenspektroskopischen Untersuchung wandern können. Die verschiedenen Methoden zur Fixierung der Doppelbindungen wurden in unserem Fall noch nicht angewandt. Man dürfte dabei, zumindest im Falle der beiden Dodecensäureäthylester infolge der geringen Konzentration auf gewisse Schwierigkeiten stoßen.

Im Falle des Heptensäureäthylesters und des entsprechenden Methylesters, der in der mit Diazomethan veresterten Säurefraktion auftritt, scheint eine Deutung aus dem Massenspektrum möglich zu sein, obwohl keine Vergleichssubstanz zur Verfügung steht. Verschiedene Daten, wie z.B. die Größenverhältnisse der Peaks 87 und 74 im Methylester, das Auftreten des für Δ^2-ungesättigte Methylester charakteristischen Bruchstücks 113, das dem 2-Methoxy-5.6-dihydropyryliumion entspricht, und die Analogie zu den Spektren von Δ^2-Hexen-, Octen- und Decensäuremethylester, sprechen für das Δ^2-Isomere. Etwas überraschend ist jedoch die sehr hohe Intensität der Masse 83, die einer Spaltung in 1.2-Stellung entsprechen müßte. Die folgende Tabelle gibt die Spektren von Heptensäuremethylester (I) und Heptensäureäthylester (II) wieder. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die relativen Intensitäten.)

m/e	
I	27(13), 29(15), 39(23), 41(50), 43(14), 55(100), 56(8), 59(14), 67(20), 68(21), 69(15), 74(41), 79(8), 81(15), 82(25), 83(90), 87(96), 100(8), 101(13), 110(32), 111(16), 113(18), 127(10), 142(37).

m/e 27(15), 29(30), 39(17), 41(16), 43(11),
44(9), 45(10), 55(85), 56(12), 67(21),
II 68(20), 69(11), 73(32), 81(19), 82(19),
83(100), 88(25), 101(22), 110(22), 111(29),
115(10), 128(21), 141(4), 156(33).

Bei den beiden Dodecensäureäthylestern handelt es sich um typische Beispiele für Ester mit isolierten Doppelbindungen. Beide Spektren unterscheiden sich nur in den relativen Höhen und sollen hier aufgeführt werden. Die relativen Intensitäten für beide Ester sind in Klammern aufgeführt.

m/e 29(42,51), 41(60,64), 43(44,61), 54(33,34),
55(66,91), 60(35,25), 61(34,26), 67(47,63),
68(30,40), 69(46,61), 81(52,50), 82(17,30),
83(37,61), 84(39,55), 88(100,100), 95(32,44),
96(60,70), 97(40,55), 101(24,26), 109(20,23),
110(25,26), 123(14,19), 138(65,69), 163(21,23),
180(31,40), 181(13,14), 226(10,12).

Neben den rein aliphatischen Estern spielen im Rumaroma solche mit aromatischen Resten eine Rolle. So konnten beispielsweise einige ß-Phenyläthylester aufgefunden werden. Sie sind sämtlich durch einen extrem hohen Peak bei Masse 104 gekennzeichnet, der dem Styrylion entspricht (vgl. Abb. 10). Die Kettenlänge der Säure ist aus dem schwach auftretenden Ion $R\text{-}CO^+$ abzuleiten. Außerdem treten einige typische Aromatenbruchstücke neben den Bruchstücken aus der aliphatischen Säurekomponente auf. Praktisch nicht vorhanden ist der Molekularpeak.

Auch beim Zerfall von ß-Phenylpropionsäureäthylester wird das Styrylion (104) bevorzugt gebildet. Doch tritt hier der Molekularpeak 178 stark in Erscheinung.

Massenspektrum von β-Phenylpropionsäureäthylester

m/e 27(6), 29(8), 39(5), 51(8), 65(9), 77(19), 78(11), 79(15), 91(62), 104(100), 105(40), 107(41), 133(14), 149(4), 178(30).

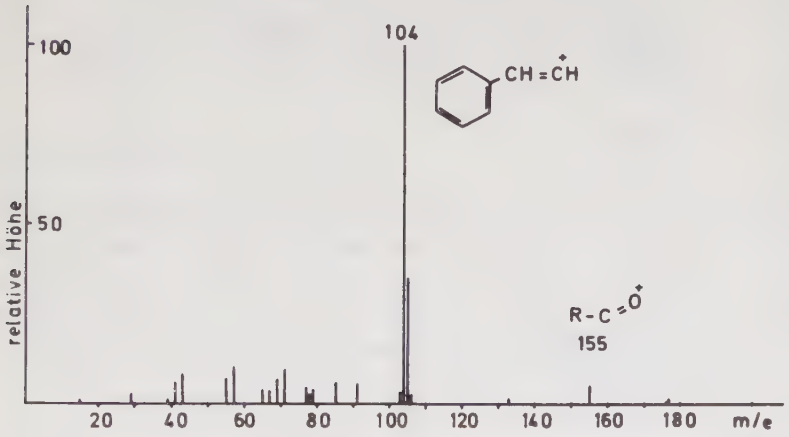


Abb. 10: Massenspektrum von Caprinsäure-β-phenyläthylester.

Als Beispiel für einen aromatischen Ester, der weitere Substituenten am Benzolkern aufweist, soll Vanillinsäureäthylester aufgeführt werden. Infolge seiner phenolischen Gruppe ist dieser Ester in der Phenol-Fraktion zu finden. Daß es sich um einen Äthylester eines Benzoesäurederivates handelt, ist deutlich am Auftreten der Massen 123, 151 und 168 neben dem Molekularpeak 196 zu erkennen (vgl. Abb. 11). 123 entspricht der Abspaltung von $COOC_2H_5$, 151 einer solchen von OC_2H_5 und 168 einer unter anderem für Benzoesäureäthylesterderivate charakteristischen Eliminierung von Äthylen aus der Äthoxygruppe. Typische Aromatenbruchstücke bei 65, 77 und 79 sichern den Benzolring, der relativ kleine Peak bei 181 spricht für das Vorliegen einer Methoxygruppierung. Da die Substanz in der phenolischen Fraktion auftrat, galt die OH-Gruppe

von vornherein als gesichert. Den endgültigen Beweis ergab wie in allen Fällen die Vergleichssubstanz. Massenspektrum und Retentionszeit stimmen mit den entsprechenden Daten der gefundenen Verbindung überein.

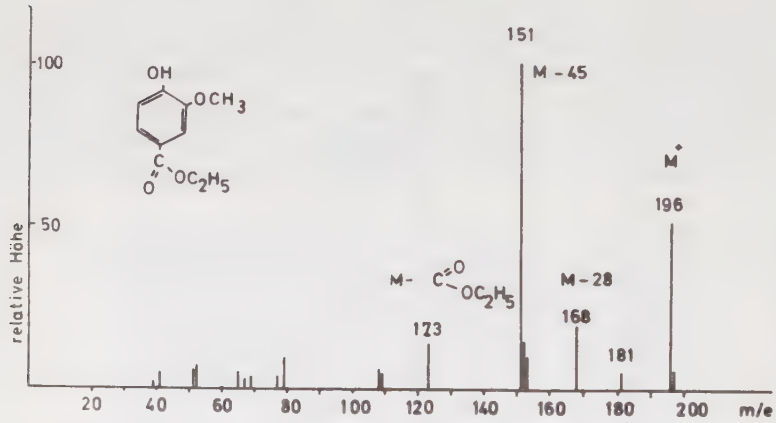


Abb. 11: Massenspektrum von Vanillinsäureäthylester.

4.2 Säuren

Erwartungsgemäß liegt eine große Zahl von Säuren im Gleichgewicht mit den Estern vor. Die in der Zusammenstellung aufgeführte Gruppe ist mit Sicherheit noch zu erweitern. Es soll hier nur auf zwei Monoäthylester von mehrbasigen Carbonsäuren eingegangen werden, die ebenfalls über die Säurefraktion einer Identifizierung zugänglich wurden. Die erste Verbindung ist Bernsteinsäure-monoäthylester, der nach Veresterung mit Diazomethan als Bernsteinsäure-methyl-äthylester aufgeklärt wurde. Das Massenspektrum zeigt eine Überlagerung der charakteristischen Bruchstücke von Dimethyl- und Diäthylsuccinat.

Massenspektrum von Bernsteinsäure-methyl-äthylester:

m/e 15(10), 27(14), 29(30), 45(10), 55(48), 56(11), 57(12), 59(22), 73(10), 87(14), 88(15), 101(42), 115(100), 128(11), 129(16), 160(1).

Als zweiter Monoester ließ sich Citronensäure-monoäthylester in Form des Dimethyl-äthylesters bestimmen. Dabei dürfte eine der beiden äußeren Carboxylgruppen mit Äthanol verestert sein. Vielleicht liegen jedoch beide Isomere vor.

Massenspektrum von Citronensäure-dimethyl-äthylester:

m/e 43(20), 59(15), 73(10), 101(42), 111(12), 115(29), 129(10), 143(70), 157(100), 189(30), 203(3), 217(1), 248(0,5).

4.3 Alkohole

Höhere Alkohole sind für das Aroma und den Geschmack von Rum bzw. allgemein von alkoholischen Getränken insofern von Bedeutung, als sie die Qualität oft herabsetzen. In dem untersuchten Rum ist vor allem die Konzentration von Gärungsamylalkohol sehr hoch. Außer einer Reihe aliphatischer Alkohole fand sich noch ß-Phenyläthanol und der Terpenalkohol Menthol. Die Aufklärung erfolgte aus Retentionsdaten und Massenspektrum. Die in höherer Konzentration auftretenden Alkohole wurden zu Beginn der Arbeit in reiner Form isoliert und auch IR-spektroskopisch gesichert.

4.4 Phenole und Lactone

Schüttelt man den von Säuren befreiten Extrakt mit 6 %-iger NaOH-Lösung aus, so eliminiert man hiermit nicht nur die Phenole, sondern auch die Lactone. Beide Substanzklassen sind für das Aroma von Wichtigkeit. Die Isolierung der Lactone auf diese Weise beruht auf der Öffnung des Lactonrings durch die Natronlauge und erneuten Ringschluß beim darauffolgenden Ansäuern. Als typisches Beispiel für ein substituiertes Phenol sei das Massenspektrum von Kreosol = 4-Methylguajakol wiedergegeben.

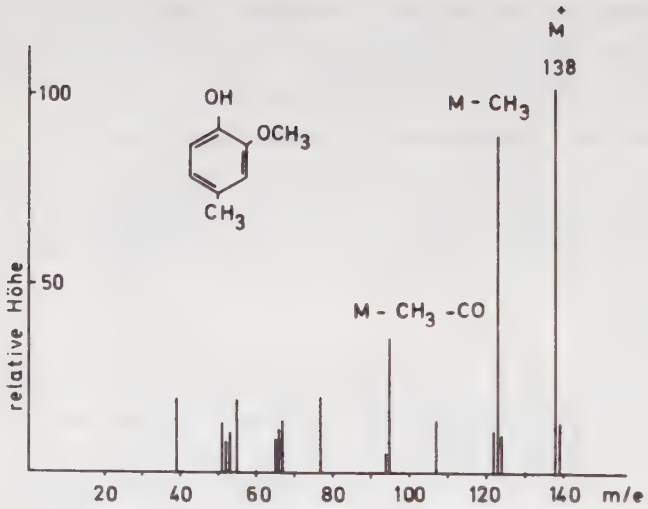


Abb. 12: Massenspektrum von 4-Methylguajakol.

γ-Lactone sind an einem überragenden Bruchstück der Masse 85 zu erkennen, das durch Abspaltung der Alkylseitenkette entsteht. Analog dazu bilden δ-Lactone das Bruchstück 99. Der Molekularpeak ist außerordentlich klein und kann oft übersehen werden. Infolgedessen erhält man durch die gaschromatographische Retentionszeit einen wichtigen Hinweis auf die Größe des Substituenten. Dennoch ist es oft möglich, allein aus dem Massenspektrum das Molekulargewicht zu entnehmen. Bei Lactonen mit längerer Seitenkette wird nämlich auf wohl noch ungeklärte Weise ein Molekül H_2O abgespalten, in manchen Fällen sind es sogar zwei. Ferner tritt oft der durch Elimination von CO entstehende Peak M-28 auf (24). Die Abbildungen 13 und 14 zeigen je ein Beispiel für ein γ- und ein δ-Lacton. Vergleichsmassenspektren sämtlicher im Rum gefundenen Lactone finden sich bei W. H. McFadden, E. A. Day und M. J. Diamond (24) sowie

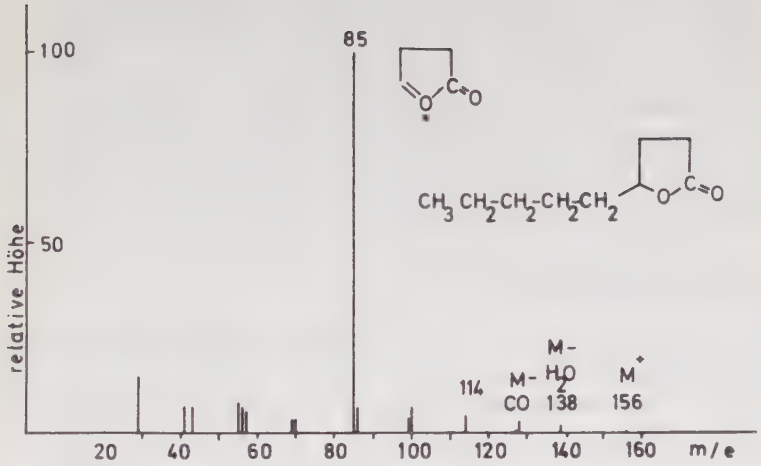


Abb. 13: Massenspektrum von γ-Nonalacton.

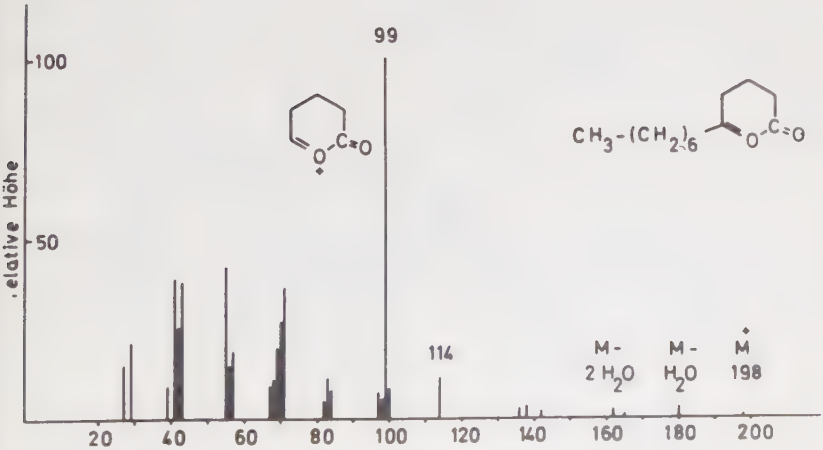


Abb. 14: Massenspektrum von δ-Dodecalacton.

E. Honkanen, T. Moisio und P. Karvonen (25). Als Bezugssubstanzen für die gaschromatographische Zuordnung dienten γ-Hexa-, Octa-, Nona- und Undecalacton. Hiervon tritt im Rum das Nonalacton auf. Die Retentionszeiten von γ-Deca- und Dodecalacton stimmen mit den aus der obigen homologen Reihe der Bezugssubstanzen ermittelten Werten überein. δ-Lactone besitzen an SF96 etwas längere Retentionszeiten als γ-Lactone. Zum selben Ergebnis kamen E. Honkanen et al. (25) bei Verwendung von Polypropylenglykol als stationärer Phase.

4.5 Carbonylverbindungen

In dieser Reihe sei hier auf zwei Äthoxycarbonylverbindungen eingegangen, nämlich 4-Äthoxybutanon-2 und 4-Äthoxypentanon-2. Die Verbindungen lassen sich mit $NaHSO_3$ isolieren. Der überragende Peak bei Masse 43 spricht dafür, daß sich die Carbonylgruppe in 2-Stellung befindet. Die Massen 45 und 31 deuten auf eine Äthoxygruppierung hin, deren Lage sich aus den Bruchstücken bei 59 und 73 im Äthoxybutanon bzw. 73 und 87 im Äthoxypentanon ableiten läßt. Charakteristisch für diese ß-Ketoäther scheinen die Massen 72 bzw. 86 zu sein, die wohl aus dem Äthoxyäthyl- bzw. Äthoxypropylion durch Abspaltung eines weiteren H-Atoms entstehen. Das IR-Spektrum des gaschromatographisch isolierten Äthoxypentanons mit einer Absorption bei ca. 5,8 µ und einer solchen im Bereich von 9 µ spricht ebenfalls für einen Ketoäther (vgl. Abb. 15). Die Vergleichssubstanz zeigt im Falle von 4-Äthoxypentanon-2 eine völlige Übereinstimmung von Retentionszeit, IR-Spektrum und Massenspektrum. Infolge der unübersehbaren Analogie kann auf die Synthese des Äthoxybutanons verzichtet werden.

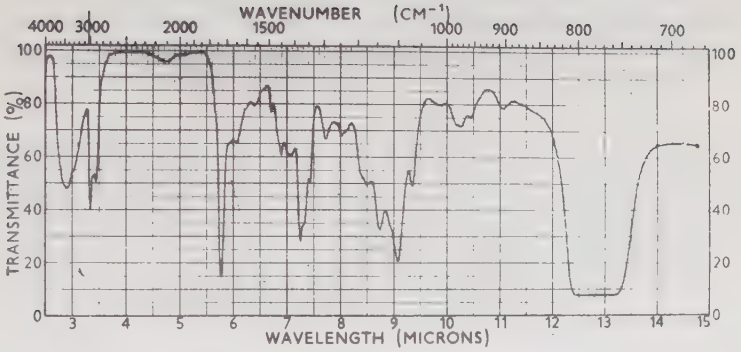


Abb. 15: IR-Spektrum von aus Rum isoliertem 4-Äthoxypentanon-2.

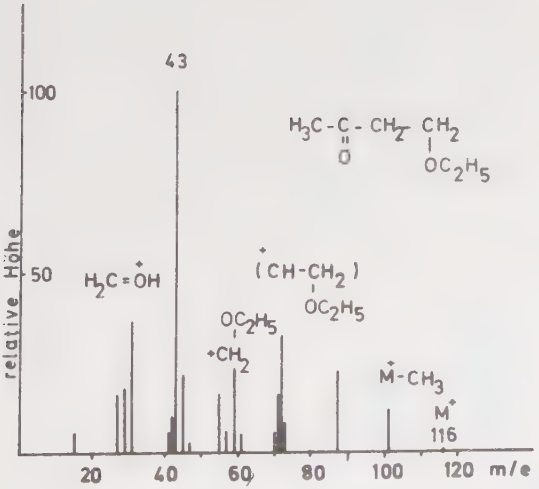


Abb. 16: Massenspektrum von 4-Äthoxybutanon-2.

Massenspektrum von 4-Äthoxypentanon-2:

m/e 15(7), 27(7), 29(10), 31(6), 39(7), 41(9), 43(100), 45(58), 58(4), 59(5), 69(9), 71(10), 73(16), 86(14), 87(6), 101(18), 115(6).

Eine interessante Substanz unter den Carbonylverbindungen stellt 2-Methyltetrahydrofuranon-3 dar. Aus dem IR-Spektrum war auf eine Carbonylgruppe zu schließen, die Abspaltung von CO im Massenspektrum deutete darauf hin, daß es sich um eine cyclische Verbindung handeln könnte. Bildet sich bei einer solchen bevorzugt das Bruchstück $CH_3\text{-}CO^+$, wie es das Spektrum zeigt, so läßt sich, wenn man schließlich noch das Molekulargewicht von 100 berücksichtigt, ein Methyltetrahydrofuranon annehmen, bei dem sich die Methylgruppe in 2-Stellung befindet. Bei der Bildung der Masse 43 ist das Äthersauerstoffatom beteiligt. Schließlich ließ sich die Struktur durch Synthese beweisen. Diese

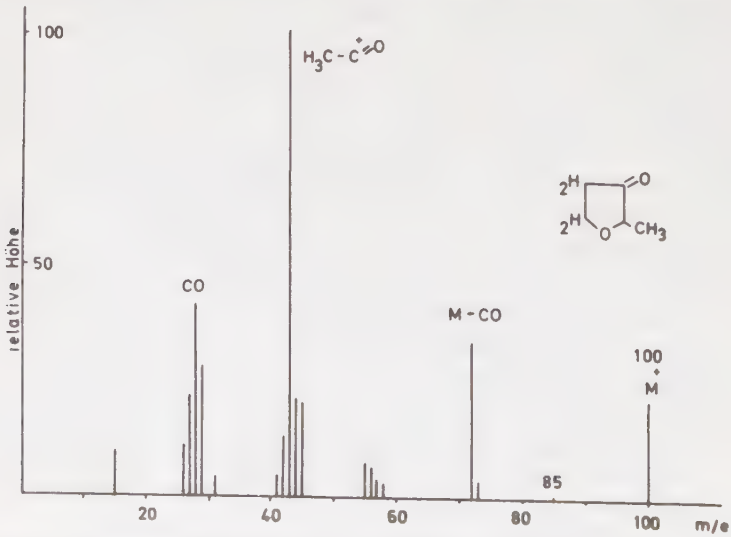


Abb. 17: Massenspektrum von 2-Methyl-tetrahydrofuranon-3.

erfolgte nach einer Vorschrift von M. A. Gianturco et al. (26) aus Milchsäuremethylester und Acrylsäuremethylester. Anstelle des in der Vorschrift angegebenen NaH fand LiH Verwendung, wodurch eine geringere Ausbeute erzielt wurde.

4.6 Acetale

Die Leistungsfähigkeit von kombinierter Gaschromatographie und Massenspektrometrie wird besonders deutlich bei der Aufklärung der vielen Acetale. Zwar weisen diese Diäther eine charakteristische Bruchstückbildung auf, so daß man sie im wesentlichen allein aus dem Massenspektrum identifizieren kann, doch wurden sämtliche in der Zusammenstellung aufgeführten Acetale synthetisiert, zumal in der Literatur, zumindest im Falle der gemischten, sehr wenige massenspektrometrische Untersuchungen beschrieben sind. Eine Reindarstellung all dieser Verbindungen wäre ungemein zeitraubend. Für unsere Zwecke ist dies jedoch in den meisten Fällen nicht nötig, da das Reaktionsgemisch an der Säule getrennt wird. Dieses Gemisch besteht beim Ansatz für die gemischten Acetale aus überschüssigem Aldehyd, den beiden Alkoholkomponenten, dem gemischten Acetal und den beiden einheitlichen Acetalen. Zum Teil wurden sowohl aus dem Rumaroma als auch aus den Synthesegemischen reine Acetale isoliert, so daß auch noch IR-Spektren zur Identifizierung beitrugen. Einige Massenspektren seien als Beispiele herausgegriffen.

Massenspektrum von Propionaldehyd-propyl-isoamyl-acetal:

m/e 27(10), 29(10), 31(7), 41(21), 43(100), 47(3), 55(10), 57(8), 59(65), 71(98), 89(10), 101(37), 129(12), 159(9).

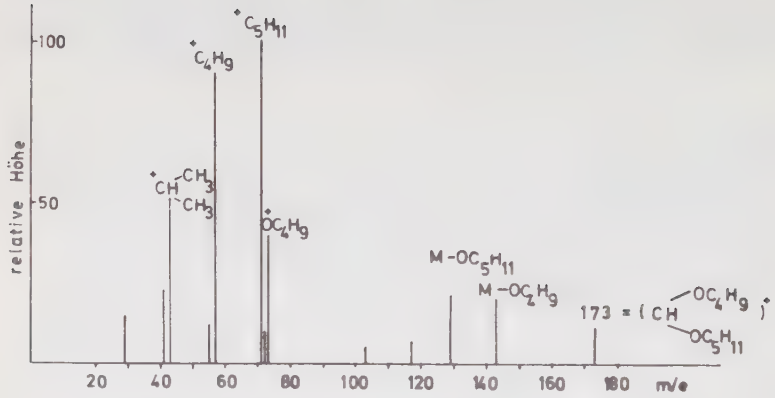


Abb. 18: Massenspektrum von Isobutyraldehyd-isobutyl-isoamyl-acetal.

Massenspektrum von Isovaleraldehyd-propyl-isobutylacetal:

m/e 27(15), 29(24), 31(9), 39(13), 41(43), 43(70), 44(13), 45(28), 47(8), 57(100), 69(11), 71(20), 86(13), 87(43), 89(45), 129(30), 143(8), 145(17).

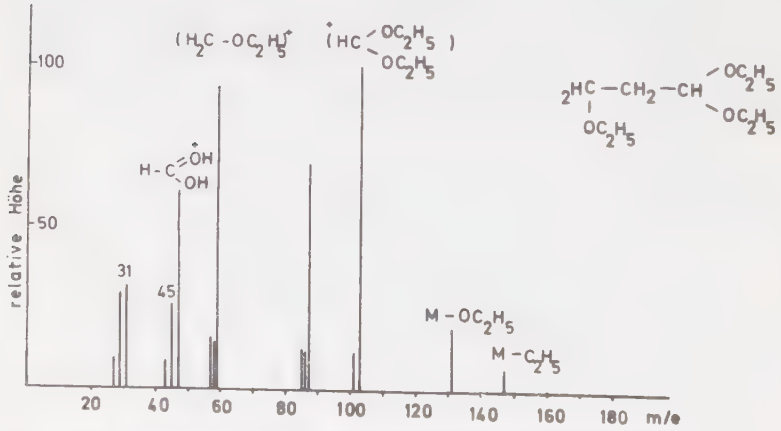


Abb. 19: Massenspektrum von 3-Äthoxypropionaldehyd-diäthyl-acetal.

Neben den Acetalen mit einfachen Aldehyden finden sich im Rum 3-Äthoxypropionaldehyd- und 3-Äthoxybutyraldehyd-di-äthylacetal. Die beiden Vergleichssubstanzen ließen sich nach der im experimentellen Teil gegebenen Vorschrift aus Acrolein bzw. Crotonaldehyd synthetisieren.

Massenspektrum von 3-Äthoxybutyraldehyd-diäthylacetal:

m/e 27(6), 29(15), 31(4), 43(15), 45(53), 47(35), 55(4), 57(9), 59(4), 71(10), 72(9), 73(100), 75(31), 101(10), 103(73), 115(6), 129(7), 145(6), 161(6).

Die drei verhältnismäßig instabilen Acetale des Furfurals weisen charakteristische Massenspektren auf. In allen 3 Fällen ist der Molekularpeak zu erkennen. Durch Abspaltung des Alkoxyrestes entsteht das Bruchstück M-OR, mit dessen Hilfe die Alkoholkomponente ermittelt werden kann. Bei gemischten Acetalen des Furfurals entstehen zwei solcher Bruchstücke. Der intensivste Peak entspricht jedoch der Masse 97, die wahrscheinlich durch Abspaltung des einen Alkoxyrestes mit darauffolgender Eliminierung eines Olefins aus dem zweiten Rest entsteht, und einem protonisierten Furfural entspricht. Diese Auffassung wird gestützt durch

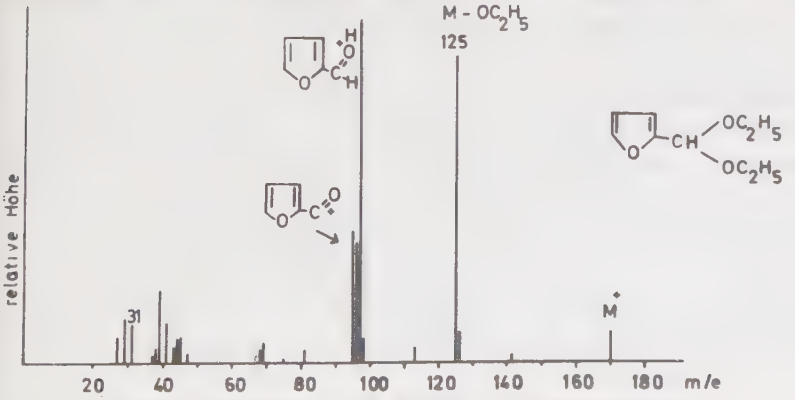


Abb. 20: Massenspektrum von Furfural-diäthylacetal.

das Auftreten eines metastabilen Peaks bei 75 im Furfuraldiäthylacetal, was einer Bildung des Ions 97 aus dem Bruchstück 125 entspricht.

Massenspektren von Furfural-äthyl-isoamyl-acetal (I) und Furfural-di-isoamyl-acetal(II):

m/e I	27(16), 29(20), 39(26), 41(43), 42(28), 43(49), 44(30), 55(27), 69(17), 70(13), 71(23), 95(22), 96(20), 97(100), 125(85), 167(17), 212(4).
m/e II	27(4), 29(9), 39(6), 41(17), 43(36), 55(12), 57(11), 60(6), 69(6), 70(5), 71(26), 95(7), 96(7), 97(100), 98(6), 115(3), 167(50), 168(6), 254(2).

4.7 Basen

Die wohl interessanteste Fraktion stellen die organischen Basen dar. Eine wässrige Lösung der Hydrochloride weist eine hellgelbe Farbe auf. Macht man mit Kaliumhydroxyd alkalisch, so schlägt die Farbe um nach orangerot, während sich ein Niederschlag bildet. In Äther löst sich die Fraktion mit gelbgrüner, in Alkohol mit orangeroter Farbe. Bei Zugabe von Salzsäure zur kräftig orangeroten wässrigen Lösung erhält man die hellgelbe Hydrochloridlösung zurück. Die Basenmischung besitzt einen äußerst charakteristischen Geruch, der etwas an Kaffee und an bestimmte Weihnachtsgebäcksorten erinnert. Bis jetzt konnten in dieser Fraktion 7 Pyrazinderivate gefunden werden. Das Massenspektrum von 2.6-Dimethylpyrazin ist in Abb. 21 wiedergegeben. Bezüglich der übrigen sei auf I. M. Goldman et al. (27) verwiesen. Die Spektren dieser restlichen 6 Pyrazinderivate stimmen gut mit den dort angegebenen überein.

Da das Pyrazinsystem sehr stabil ist, tritt bei methyl- und äthylsubstituierten Pyrazinen ein hoher Molekularpeak auf. Charakteristisch für Methylpyrazine ist die Masse M-41, die durch Abspaltung von Acetonitril entsteht, auch wenn der zugehörige Peak oft klein ist. Von hoher Intensität ist dagegen das Bruchstück 42, das wahrscheinlich einem protonisierten Acetonitril entspricht (28).

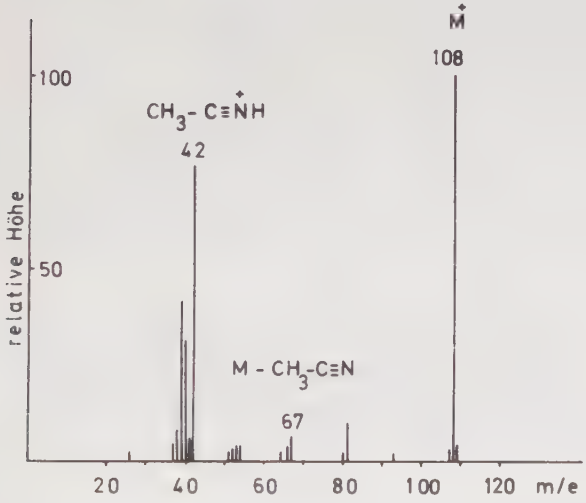


Abb. 21: Massenspektrum von 2.6-Dimethylpyrazin.

Zum Zweck einer Geruchsprobe wurde nach P. Brandes und C. Stoehr (29) eine ganze Mischung von Alkylpyrazinen synthetisiert durch Kochen von Glukose mit konz. Ammoniaklösung. Der Geruch dieser Substanzgruppe erinnert an das Aroma von gekochtem Kaffee und weist eine gewisse Ähnlichkeit mit unserer Basenfraktion auf. Es ist jedoch klar, daß letztere ein noch viel komplexeres Gemisch darstellt. Der obige Syntheseansatz kann gleichzeitig als Hinweis für die Entstehung der Pyrazine im Rum dienen.

2.5-Dimethylpyrazin konnte nach F. P. Treadwell und E. Steiger (30) aus Isonitrosoaceton erhalten werden.

Die Untersuchung der Basenfraktion ist bei weitem nicht abgeschlossen und dürfte noch sehr interessante Ergebnisse liefern. Sie enthält wahrscheinlich noch mehrere Pyrazinderivate, darunter ziemlich sicher 2-Äthyl-3.5.6-trimethylpyrazin. Darüber hinaus sind wohl auch stickstoffreie Verbindungen zu erwarten. Eine davon besitzt das Molekulargewicht 122 (vgl. Abb. 3, Peak 6). Das Massenspektrum weist eine große Ähnlichkeit mit dem von α-Tropolon auf. Selbst in den metastabilen Peaks stimmen sie überein. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß im α-Tropolon die Masse M-1 nicht auftritt, während sie in unserer Substanz die relative Intensität 25 annimmt. Aus den beiden metastabilen Peaks läßt sich ableiten, daß die Verbindung zweimal die Masse 28, also wohl zweimal CO abspaltet, wie dies für α-Tropolon auch zutrifft.

Eine weitere noch nicht aufgeklärte Substanz (Abb. 3, Peak 7) hat das Molekulargewicht 148. Hier dürfte es sich um eine Verbindung mit zwei kondensierten Ringen handeln, bei der ebenfalls leicht CO eliminiert wird.

4.8 Äther, Thioäther

Neben dem in geringer Konzentration vorkommenden Diäthyläther konnten drei interessante Äther aufgefunden werden, die als Furanabkömmlinge anzusehen sind, nämlich Furfuryläthyläther (I), 5-Methylfurfuryl-äthyläther (II) und 5-Methylfurfurylisoamyläther (III). Sie dürften für das Rumaroma ebenfalls sehr bedeutungsvoll sein. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung entsteht in allen drei Fällen durch Abspaltung des Alkoxyrestes das stabilste Bruchstück. Dieses Bruchstück besitzt bei I die Masse 81, bei II und III die Masse 95. Furfuryl-äthyläther ließ sich aus Äthylbromid, Furfurylalkohol und festem KOH synthetisieren. Durch dieses Syntheseprodukt, das einen starken, aromatischen Geruch aufweist,

ist die Struktur des Äthers I bewiesen. Auf Grund der eindeutigen Analogie in den Spektren (vgl. Abb. 22 und 23) und in den Retentionszeiten werden die beiden anderen Äther in ihrer Struktur ebenfalls als erwiesen angenommen. Die Lage der Methylgruppe in 5-Stellung leitet sich aus der relativ hohen Intensität des Ions $CH_3\text{-}CO^+$ ab.

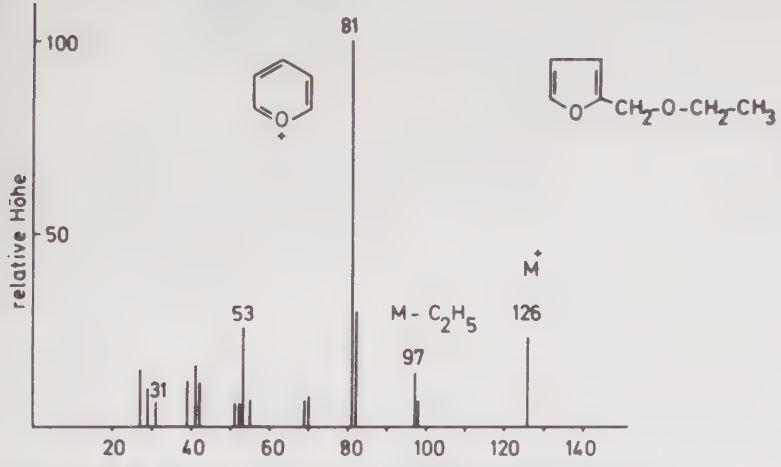


Abb. 22: Massenspektrum von Furfuryl-äthyläther.

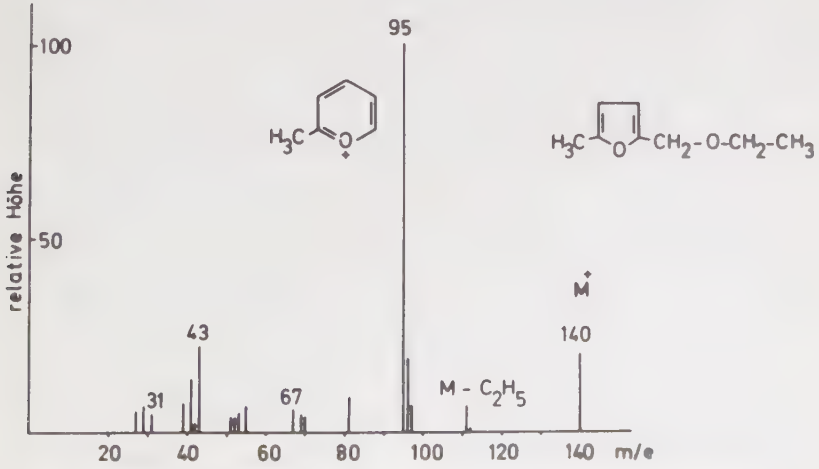


Abb. 23: Massenspektrum von 5-Methylfurfuryl-äthyläther.

Als einzige Schwefelverbindungen konnten im Rum bisher Dimethylsulfid und Methyläthylsulfid gefunden werden. Sie sind massenspektrometrisch rasch zu erkennen durch das Auftreten des H,S^+-Ions mit der Masse 35.

Massenspektrum von Methyläthylsulfid:

m/e 26(15), 27(40), 29(20), 35(10), 45(30), 46(21), 47(35), 48(44), 61(100), 76(72).

4.9 Kohlenwasserstoffe

Auch die in diesem Abschnitt zu behandelnde Gruppe dürfte für das Rumaroma von ausschlaggebender Bedeutung sein. Es handelt sich hierbei um zwei 3.8.8-Trimethyl-dihydronaphthaline sowie um wenigstens 4 isomere 3.8.8-Trimethyl-tetrahydronaphthaline. Die Aufklärung dieser Substanzen bereitete sehr große Schwierigkeiten und auch jetzt ist die Deutung noch nicht abgeschlossen, da die Lage der Doppelbindungen nicht gesichert ist. Vermutlich spielen auch noch Konformationsprobleme eine Rolle. Es wurde recht früh vermutet, daß es sich eventuell um Kohlenwasserstoffe handelt, da keine dieser Substanzen in einer der abgetrennten Fraktionen mit funktionellen Gruppen auftrat. Auch Ester und Äther mußten aus den Spektren ausgeschlossen werden. Der erste Hinweis auf die Art der Substanzgruppe ergab sich bei der Deutung des in Abb. 24 gezeigten Spektrums. Zunächst fällt dabei die bevorzugte Abspaltung einer Methylgruppe ins Auge. Ein metastabiler Peak bei 129 zeigt die Bildung der Masse 142 aus 157 an, was der Abspaltung einer weiteren CH_3-Gruppe entspricht. Eine Reihe von doppelt ionisierten Bruchstücken weist auf ein System mit Elektronenüberschuß hin, also am ehesten auf einen aromatischen Ring. Schließlich sind im unteren Teil des Spektrums bis zur Masse 142 die charakteristischen Bruchstücke für 2-Methylnaphthalin zu entdecken, und zwar in genau den richtigen Intensitätsverhältnissen. Die Summe dieser Daten legt die in Abb. 24 aufgeführte Formel nahe, die einem

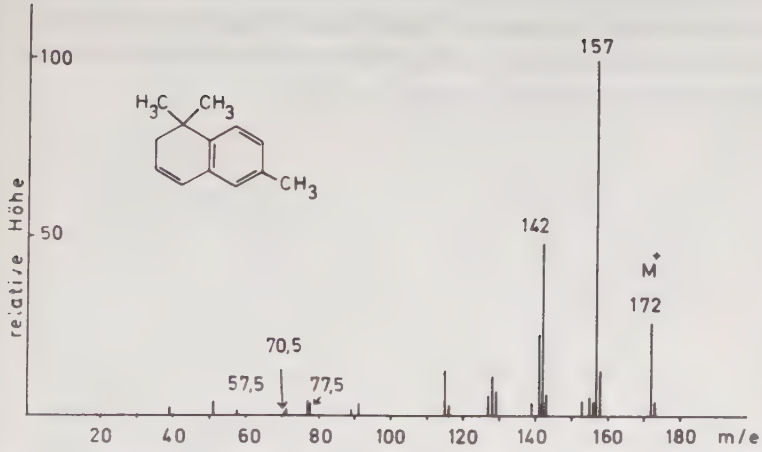


Abb. 24: Massenspektrum des im Rum gefundenen Dehydrojonens.

3.8.8-Trimethyl-7.8-dihydronaphthalin oder Dehydrojonen entspricht. Die beiden Methylgruppen in 8-Stellung können der Reihe nach abgespalten werden, womit sich unter Wanderung eines der beiden H-Atome vom C-Atom 7 zum C-Atom 8 das 2-Methylnaphthalinsystem ausbilden kann. Durch weiteren Zerfall dieses Systems bilden sich die hierfür charakteristischen Ionen. Das Spektrum des zweiten 3.8.8-Trimethyldihydronaphthalins gleicht dem abgebildeten bis auf geringfügige Intensitätsänderungen. Es dürfte sich dabei um ein Doppelbindungsisomeres handeln.

Die Massenspektren der Kohlenwasserstoffe mit dem Molekulargewicht 174 sind unter sich ebenfalls sehr ähnlich und lassen sofort Dihydroprodukte des Dehydrojonens erwarten. Zwei von ihnen liegen in relativ hoher Konzentration vor und dürften für das Aroma noch wichtiger sein als Dehydrojonen. Abb. 25 zeigt das Spektrum der Hauptkomponente unter ihnen. Die bedeutend geringere Intensität der halben Massen sowie die

offensichtlich große Instabilität, die eine gaschromatographische Abtrennung unmöglich macht, läßt vermuten, daß zumindest bei einigen dieser Trimethyltetrahydronaphthaline keiner der Ringe aromatisch ist, sondern daß die Doppelbindungen auf beide Ringe verteilt sind.

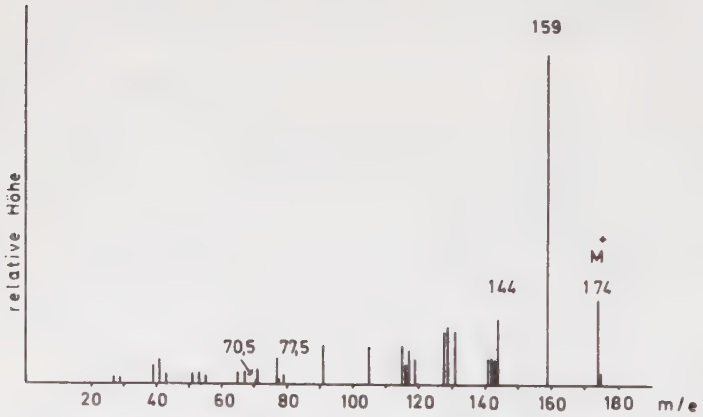
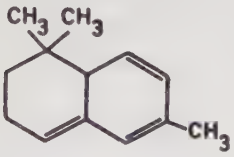


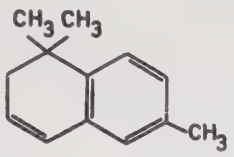
Abb. 25: Massenspektrum des 3.8.8-Trimethyltetrahydronaphthalins in der Konzentration 5 ppm.

Der endgültige Beweis für das Vorliegen der vermuteten Substanzgruppe konnte wieder durch Synthese erbracht werden. Nach einer Vorschrift von F. Tiemann (31, 32) läßt sich Jonen = 3.8.8-Trimethyltetrahydronaphthalin durch Kochen von α- oder ß-Jonon mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor gewinnen. Dem durch diese Kondensation gewonnenen Produkt schreibt Tiemann die Formel I zu. Gleichzeitig weist er darauf hin, daß Jonen sehr leicht zu Dehydrojonen (Formel II) dehydriert wird. Die Untersuchung des selbst dargestellten Produktes am LKB-Gerät zeigte, daß bei der Synthese des Jonens zu etwa 10 % auch Dehydrojonen entsteht. Dieses Syntheseprodukt besitzt einen außerordentlich kräftigen, teerig-trockenen Geruch.

Das Massenspektrum des synthetisierten Dehydrojonens stimmt ganz exakt mit dem der im Rum vorkommenden Verbindung der Abb. 24 überein. Dasselbe gilt für die Retentionszeiten. Damit dürfte das Vorliegen des Dehydrojonens bewiesen sein.



I



II

Auch die Übereinstimmung des Spektrums von synthetisiertem Jonen mit dem der Rumverbindungen ist verblüffend. Es treten nur geringfügige Intensitätsunterschiede auf. Doch sind die Retentionszeiten sämtlicher Trimethyltetrahydronaphthaline des Rums etwas kürzer als die des synthetisierten Jonens. Es braucht jedoch kaum betont zu werden, daß es sich wohl nur um Doppelbindungs- bzw. Konformationsisomere handeln kann. Die endgültige Aufklärung dürfte sehr schwierig sein.

5.) Synthetischer Rum

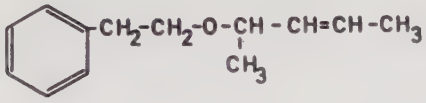
Die meisten der in der Zusammenstellung als gefunden angegebenen Komponenten wurden in den entsprechenden Konzentrationsverhältnissen zusammengemischt. Gibt man einen aliquoten Teil hiervon zu einer Mischung aus 80 % Äthanol und 20 % Wasser, und erteilt ihr durch Zugabe von Zuckercouleur eine braune Farbe, so erhält man ein "Getränk", das einen unverkennbaren Rumgeruch aufweist und das im Aroma sehr gut mit dem untersuchten Jamaika-Rum übereinstimmt. Es fällt nur etwas zu süßlich aus, woraus zu schließen ist, daß ihm noch einige herbe Komponenten fehlen dürften.

6.) Ausblick

Trotz der sehr beachtlichen Zahl der bereits gefundenen Substanzen kann kein Zweifel darüber bestehen, daß das Aroma des Rums bei weitem noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Auf Grund der vielen bereits vorliegenden und noch nicht oder erst hypothetisch gedeuteten Massenspektren und einiger erst sehr unvollständig untersuchten Fraktionen läßt sich mit ziemlich großer Sicherheit voraussagen, daß bei genügendem Aufwand weitere 100 bis 200 oder noch mehr Komponenten aufzuklären sein dürften. Es muß wohl kaum erwähnt werden, daß sich darunter weitere gängige Säuren, Acetale, Alkohole und Ester befinden werden, unter anderem längerkettige Keto- und Hydroxysäureester. Darüber hinaus sind jedoch noch einige sehr interessante Verbindungen zu erwarten, darunter Derivate von Jonen und Dehydrojonen, wie z.B. Äthoxy-trimethylhydronaphthaline und Hydroxy-trimethylhydronaphthaline. Außerdem liegen Anzeichen für das Auftreten weiterer Lactone, höherer offenkettiger und cyclischer Äther sowie von Sesquiterpenen vor. Schließlich sind weitere stickstoff- und eventuell schwefelhaltige Heterocyclen sowie einige aliphatische Schwefelverbindungen zu erwarten.

In diesem Zusammenhang sei besonders auf eine noch ungeklärte Verbindung hingewiesen, die vermutlich ebenfalls einen hervorragenden Einfluß auf das Rumaroma ausübt. Auf Grund sehr vieler Daten dürfte es sich um einen Äther handeln. Das Massenspektrum sprach teilweise für ß-Phenyläthyl-(1-methylbuten-2-yl)-äther (I). Nicht erklären ließ sich hiermit die hohe Intensität der Masse 121 sowie die Tatsache, daß der Molekularpeak so stark ausgeprägt ist. Dennoch wurde die Substanz aus ß-Phenyläthanol, dem aus dem Alkohol und Bromwasserstoffsäure erhaltenen Bromid sowie festem KOH synthetisiert. Der entstehende Äther

riecht ungemein intensiv, wobei die Geruchsnote zwischen süßlich und herb liegt. Während das Spektrum des Äthers I



I

im niedrigen Bereich hervorragend mit dem der Rumsubstanz übereinstimmt, was auf einen teilweise analogen Bau hinweist, tritt die Masse 121 tatsächlich nicht und der Molekularpeak 190 nur in sehr geringem Maße auf. Die Retentionszeiten stimmen fast vollständig überein.

Massenspektrum des Äthers I:

m/e 27(5), 41(32), 65(8), 68(17), 69(100), 77(11), 79(10), 91(32), 105(65), 149(4), 175(2), 190(1).

Massenspektrum des unbekannten Äthers:

m/e 27(6), 41(33), 65(7), 69(100), 77(12), 79(10), 91(20), 105(30), 121(70), 149(4), 175(10), 190(18).

III. Experimenteller Teil

1.) Extraktionen

a.) mit Pentan: Verwendet wurde 95 %-iges bzw. 99 %-iges n-Pentan der Firma "Merck". Die Extraktion erfolgte in einigen 2 l- und 4 l-Kutscher-Steudel-Apparaturen, teilweise unter Rührung des vorgelegten Rums. Zu diesem Zweck waren die Apparaturen mit einem seitlichen Rohr versehen, in das sich der Rührer einführen ließ. Jeder Ansatz wurde etwa 20 Tage lang extrahiert, wobei das vorgelegte Pentan alle 2 - 3 Tage erneuert wurde.

b.) mit Äther/Pentan: Sie erfolgte mit einem Gemisch aus 2 Teilen Äther und 1 Teil Pentan nach demselben Schema.

2.) Abtrennung der Säuren, Phenole und Lactone

Etwa 5 ml Extrakt wurden dreimal mit je 4 ml 6 %-iger $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt. Nach Freilegung der Säuren aus ihren Natriumsalzen mit Hilfe verdünnter HCl, Abtrennung mit Äther und Einengung der ätherischen Lösung ließen sich die Säuren mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan in ihre Methylester überführen. Nach Abtrennung der Säuren konnten die Phenole und Lactone nach demselben Verfahren mit 6 %-iger NaOH-Lösung isoliert werden.

3.) Isolierung der Basen

5 ml Extrakt wurden dreimal mit je 5 ml 10 %-iger HCl-Lösung ausgeschüttelt. Aus der abgetrennten wässrigen Lösung der Hydrochloride ließen sich die Basen mit 10 %-iger KOH-Lösung in Freiheit setzen und ausäthern.

4.) IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Perkin-Elmer "Infracord Spectrophotometer", Modell 137.

Probenmenge: 2 µl
Lösungsmittel: 8 µl CCl_4

Küvetten: 2 NaCl-Plättchen
Abstandsringe: Blei, 0,025 mm

5.) Gaschromatographie

Folgende Geräte wurden eingesetzt:

a.) Präparativer Gaschromatograph nach E. Bayer, K.P. Hupe(23).

b.) Perkin-Elmer Fraktometer F 6 (analytisch)

c.) Autoprep A-700 (präparativ)

d.) Aerograph 1520 (analytisch)

Bedingungen bei den analytischen Untersuchungen am Fraktometer F 6:

a.) Kapillarsäulen: DC 550 und PPG (Stahl, Länge 50 m, Innendurchmesser 0,25 mm).
Sauerstoffdruck am FID: 0,5 at, entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 70 ml O_2/min.
Wasserstoffdruck am FID: 0,2 at, entsprechend 20 ml H_2/min.

Trägergaseingangsdruck: 1,45 at
Außendurchfluß: 60 ml N_2/min.
Trägergasdurchfluß: PPG: 2,8 ml N_2/min.
DC 550: 3 ml N_2/min.
Teilungsverhältnis: PPG: 1 : 21,5
DC 550: 1 : 20
Papiervorschub: 1 cm/min.

b.) Gepackte analytische Säulen:

Trägergas: H_2
Durchfluß: 50 ml H_2/min.
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle bei 150° C

6.) Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren der isolierten Verbindungen diente ein doppelt-fokussierendes AEI MS9 Massenspektrometer. Die Spektren wurden im allgemeinen bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen.

7.) Kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Gerät: LKB Gas Chromatograph - Mass Spectrometer,
Type 9000 Analyzer Unit
Säule: 150 m SF 96 Kapillarsäule,
Innendurchmesser 0,8 mm

Trägergas: Helium, 20 - 25 ml/min.
Empfindlichkeit: 2
Separatortemperatur: 270° C
Elektronenenergie: 50 eV

8.) Syntheseansatz für die gemischten Acetale

Ein Mol Aldehyd wird mit je 1,2 Mol der beiden Alkoholkomponenten und ca. 5 Tropfen konz. H_2SO_4 3 - 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation mit konz. Na_2CO_3-Lösung wird von der wässrigen Phase abdekantiert, mit etwas Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

9.) Synthese von 3-Äthoxypropionaldehyd-diäthylacetal (I) und 3-Äthoxybutyraldehyd-diäthylacetal (II)

Ein Mol Acrolein bzw. Crotonaldehyd wird mit 3,5 Mol Äthanol und 3 Tropfen konz. H_2SO_4 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Neben der Acetalisierung findet eine Addition von Äthanol an die Doppelbindung statt. Nach Neutralisation mit Na_2CO_3-Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und bei vermindertem Druck fraktioniert destilliert.

Kp. von I	184 - 186° C
Kp. von II	190° C

IV. Zusammenfassung

Nach verschiedenen Arbeitsmethoden ließen sich etwa 200 Verbindungen im Aroma von 80 %-igem Jamaika-Rum aufklären. Große Dienste bei diesen Untersuchungen leisteten die präparative und analytische Gaschromatographie, die IR-Spektroskopie, die Massenspektrometrie und ganz besonders die kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Zu den gefundenen Substanzen zählen Ester, Säuren, Alkohole, Phenole, Lactone, Carbonylverbindungen, Acetale, Pyrazinderivate, Äther, Thioäther und Kohlenwasserstoffe. Die einzelnen Komponenten besitzen unterschiedliche Bedeutung für das Gesamtaroma, wobei einige von ihnen, wie z.B. Acrylsäureäthylester, Furfuryl- und 5-Methylfurfuryläther, die Phenole, die Trimethyl-di- und -tetrahydronaphthaline sowie einige Lactone den Geruch besonders stark beeinflussen. Dennoch ist ein abgerundetes, volles Aroma von der Anwesenheit fast aller Verbindungen abhängig.

Der zweite Teil der Arbeit geht näher auf die gefundenen Substanzen ein, wobei vor allem eine Auswahl an Massenspektren wiedergegeben und diskutiert wird.

V. Literaturverzeichnis

(1) J. Schormüller: Lehrbuch der Lebensmittelchemie S. 565 (1961)

(2) R. Arroyo: U.S. 2, 386, 924 Oct. 16 (1945)
vgl. C.A. 40, 1, 167^{3} (1946)

(3) R. Arroyo: Sugar 40, No. 11, 34 - 39 (1945)

(4) R. Arroyo: Intern. Sugar J. 48, 101 - 103 (1946)

(5) R. Arroyo: Intern. Sugar J. 50, 210 (1948)

(6) R. Lincoln: Dept. Agr. Mauritius, Ann. Rept. 1947, (veröffentlicht 1948), 73
vgl. C.A. 43, 2, 3970^{e} (1949)

(7) C. J. Wilken: U.S. 2, 586, 133, Feb. 19 (1952)
vgl. C.A. 46, 2, 5257^{c} (1952)

(8) G. A. Maksimov: vgl. C.A. 52, 6, 19009^{a} (1958)

(9) E. Peynaud, M. Lafon: Ann. fals. fraudes 44, 263 - 283 (1959)

(10) A. Fouassin: Rev. Ferment. Ind. Aliment. 14, 206 - 212 (1959)

(11) E. Sihto: Teknillisen Kemian Aikakauslehti 19, 753 - 762 (1962)

(12) J. Baraud, A. Maurice: Ind. Aliment. Agr. (Paris) 80, No. 1, 3 - 7 (1963)

(13) A. J. Maurel, J. P. Lafrage: Compt. Rend. Acad. Agr. France 49, (5), 332 - 339 (1963)

(14) A. Bober, L. W. Haddaway: J. Gas Chromatogr. 1, (12), 8 (1963)

(15) A. J. Maurel: Compt. Rend. Acad. Agr. France 50 (1), 52 - 57 (1964)

(16) H. Suomalainen: Die Branntweinwirtschaft 105, 1, 1 - 11 (1965)

(17) R. K. Stevens, G. E. Martin: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 48, 802 - 805 (1965)
(18) E. Bayer: J. Gas Chromatogr. 4 (2), 67 - 73 (1966)
(19) W. Trieselt: Arbeitsbericht, Universität Tübingen, 1964, unveröffentlicht
(20) H. Liebich: Staatsexamensarbeit, Universität Tübingen, 1965
(21) W. König: Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1966
(22) H. Maarse, M. C. ten Noever de Brauw: J. Food Sci. 31 (6), 951 - 955 (1966)
(23) E. Bayer, K. P. Hupe, H. G. Witsch: Angew. Chem. 73, 525 (1962)
(24) W. H. McFadden, E. A. Day, M. J. Diamond: Analytic. Chem. 37, 89 - 92 (1965)
(25) E. Honkanen, T. Moisio, P. Karvonen: Acta chem. scand. 19, 370 - 374 (1965)
(26) M. A. Gianturco, P. Friedel, A. S. Giammarino: Tetrahedron 20, 1763 (1964)
(27) I. M. Goldman, J. Seibl, I. Flament, F. Gautschi, M. Winter, B. Willhalm, M. Stoll: Helv. chim. Acta 50, 2, 694 (1967)
(28) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams: Mass Spectrometry of Organic Compounds, S. 582 (1967)
(29) P. Brandes, C. Stoehr: J. prakt. Chem. 54, 481 (1894)
(30) F. P. Treadwell, E. Steiger: Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1060 (1882)
(31) F. Tiemann: Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2693 (1882)
(32) F. Tiemann: Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 856 - 865 und 873 - 878 (1898)

Lebenslauf

Am 19. April 1940 wurde ich in Luzine (Schlesien) geboren. Mein Vater, Albert Liebich, und meine Mutter, Berta, geb. Dittmann, führten einen landwirtschaftlichen und gewerblichen Betrieb. Nach der Flucht im Januar 1945 kam ich mit meiner Mutter zunächst nach Jüterbog und von dort 1946 nach Mötzingen, Kreis Böblingen, wo mein Vater nach dem Krieg ansässig geworden war. Hier besuchte ich die Volksschule, danach von 1951 bis 1960 das Gymnasium in Nagold, wo ich die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1960 begann ich an der Universität Tübingen das Studium in Chemie, Mathematik, Physik und Philosophie. Nach einem in Würzburg verbrachten Semester bestand ich im Oktober 1963 an der dortigen Universität im Rahmen der Wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen die Prüfung in Philosophie. Das Staatsexamen in den übrigen Fächern legte ich im Frühjahr 1967 an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen ab.

Die Zulassungsarbeit zum Staatsexamen und die Doktorarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von Februar 1965 bis Frühjahr 1968 im Chemischen Institut der Universität Tübingen an.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren E. Bayer, R. Berlinger, O. F. Bollnow, W. Bues, A. Flitner, J. E. Hofmann, H. Kneser, G. Kortüm, H. Krüger, H. Mauser, R. Mühleisen, E. Müller, G. Opitz, G. Pickert, P. Roquette, W. Rüdorff, H. Wielandt und Herrn Dr. Stadler.